

**Nickel(0)-induzierte und -katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen
von Kohlendioxid mit C-C-Mehrfachbindungssystemen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

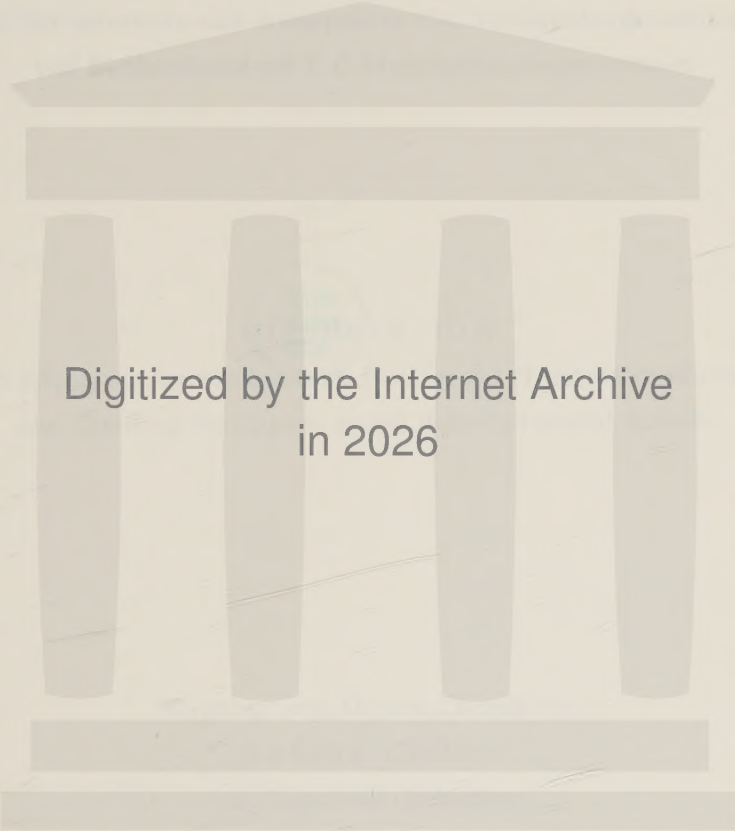
vorgelegt von Diplom-Chemikerin

SABINE GROSS

aus Bonn-Bad Godesberg

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0015

**Nickel(0)-induzierte und -katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen
von Kohlendioxid mit C-C-Mehrfachbindungssystemen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemikerin

SABINE GROSS

aus Bonn-Bad Godesberg

1988

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dezember 1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für zahlreiche
fördernde Diskussionen und seine freundliche Unterstützung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke
ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und die wertvollen Hinweise
bei der Interpretation der Spektren und Analysen
danke ich den Herren

Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg, Dr. R. Mynott,
Priv.-Doz. Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel
und ihren Mitarbeitern.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn U. Blumenthal und Herrn A. Milchereit
für ihre stets freundliche und wertvolle Zusammenarbeit.
Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der
Experimente danke ich Frau C. Grunst und Frau E. Klautke
sowie den Herren F. Spiwoks und T. Koliwer herzlich.

Allen Institutsangehörigen,
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben,
möchte ich an dieser Stelle danken.

Herrn Prof. Dr. Kirmse danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für Mark und meine Eltern
in Dankbarkeit

Der vorliegende Text wurde mit Hilfe des Textverarbeitungsprogramms "Adjust"
(Autoren: Prof. Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf einem
MicroVAX-II-Rechner erstellt.



Inhaltsverzeichnis

A	Allgemeiner Teil	
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	13
3	Nickel(0)-induzierte C-C-Verknüpfung von Ethen mit CO ₂ in Gegenwart unterschiedlicher Liganden	14
3.1	Umsetzungen mit einzähnigen Liganden	14
3.1.1	mit Aminen	14
3.1.2	mit Phosphanen	16
3.2	mit ethanoverbrückten Diphosphanen	20
3.3	mit C ₃ - und C ₄ -verbrückten Diphosphanen	27
3.4	mit methanoverbrückten Diphosphanen	29
3.4.1	Reaktionsverhalten von 56	32
3.4.1.1	Zum Mechanismus der C ₅ - Säurenbildung	33
3.4.2	Variation der Phosphanreste R und R' in 49	38
4	Versuche zur Optimierung der n-Pentensäurebildung	41
4.1	Einfluß des Ligand/Nickel(0)-Verhältnisses	41
4.2	Variation der Reaktionsbedingungen	42
4.2.1	Reaktionsdauer	43
4.2.2	Temperatur	44
4.2.3	Ethen-Druck	45
4.2.4	Lösungsmittel	46
4.3	Weitere Versuche zur Ausbeutesteigerung	47
5	Reaktionsverhalten von 56 gegenüber C-C-Mehrfachbindungssystemen	52
6	C-C-Kupplungs- und Folgereaktionen unter Verwendung mono-substituierter Alkene	54
6.1	mit Vinylsilanen	54

6.2	mit Styrol	59
6.3	mit substituierten Styrolen	60
6.4	Weitere Umsetzungen mit 121 , 123 , 124 und 125	63
7	C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Alkenen in Gegenwart von Amino-Phosphanliganden	66
8	Photochemische Reaktionen	70
9	Verknüpfungen von CO_2 mit substituierten Dienen	72
9.1	mit 1,3-Pentadien	72
9.2	mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	73
9.3	mit α,ω - Dienen	75
10	C-C-Verknüpfungen mit 1,3-Butadien	79
10.1	Bekannte Reaktionen	79
10.2	Umsetzungen mit Lig = Pyridin	82
10.2.1	Zum Mechanismus der Dicarbonsäurebildung	83
10.3	Herstellung der Monocarbonsäure 168'	85
10.4	Katalytische Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 am Lig/Ni(0)-System	87
10.4.1	Variation des Lösungsmittels	91
10.4.2	Zum Bildungsmechanismus von 172	92
11	Zusammenfassung	96
B	Experimenteller Teil	
1	Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	102
2	Analysenverfahren	104
3	Nickel(0)-induzierte C-C-Verknüpfungen von Ethen und CO_2	106
3.1	Typischer Versuch zur Umsetzung von Ethen und CO_2 an Nickel(0) in Gegenwart einzähniger Liganden	106
3.2	Herstellung und Reaktionen von Oxa-2-[[1-(dicyclohexylphosphino)-2-(diphenylphosphino)ethan]nickela]cyclopentan-5-on (38)	107

3.2.1	Herstellung von 38	107
3.2.2	Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$	107
3.2.3	Umsetzung mit CO	108
3.2.4	Herstellung von 5-Methyl-2-Furanon (44)	108
3.3	Herstellung der Oxanickelacyclopentanone 48a und 48b	109
3.3.1	Herstellung von 48a	109
3.3.1.1	Umsetzung von 48a mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$	109
3.3.2	Herstellung von 48b	110
3.3.2.1	Umsetzung von 48b mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$	110
3.3.3	Typischer Versuch, um β -H-Eliminierung zu induzieren	110
3.4	Herstellung und Reaktionen von Oxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexyl-phosphino)-methan]nickela]cyclopentan-5-on (56)	111
3.4.1	Herstellung von 56	111
3.4.2	Umsetzung von 56 mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$	112
3.4.3	Herstellung von 37 und 57 – 61	112
3.4.4.1	Umsetzung von 56 mit Ethen	112
3.4.4.2	Umsetzung von 56 mit Ethen und CO_2	113
3.4.5.1	Typischer Versuch zur Umsetzung von Ethen und CO_2 an Nickel(0) in Gegenwart von entweder 49a , 49c , 49e oder 49f	113
3.4.5.2	Umsetzung von Ethen und CO_2 an $\text{Lig}/\text{Ni}(0)$ mit $\text{Lig} = \mathbf{49d}$	114
4	Typischer Versuch zur Optimierung der $n\text{-C}_5$ – Säurebildung	114
4.1	Variation des Ligand/Nickel(0)-Verhältnisses	115
4.2.1	Veränderung der Reaktionsparameter: Reaktionsdauer und Temperatur	115
4.2.2	Veränderung des Ethen-Druckes	115
4.3	Zusatz von Lewis-Säuren und Basen, MSA und KHCO_3 zur Standardreaktion	116
5	Umsetzung von 56 mit Acrylnitril	120
6	C-C-Kupplungs- und Folgereaktionen mit monosubstituierten Alkenen	120

6.1	mit Vinylsilanen	120
6.1.1	mit Vinyltrimethylsilan (91)	120
6.1.2	mit Vinylethoxydimethylsilan (92)	121
6.1.3	mit Vinyltriethoxysilan (93)	121
6.1.4	mit Tetravinylsilan (94)	122
6.2	mit Styrol	123
6.2.1	Herstellung von 105 und 107	123
6.2.2	Herstellung von 106	124
6.3.1	Herstellung von 115	125
6.3.2	Herstellung von 116	126
6.3.3	Herstellung von 117	127
6.3.4	Herstellung von 118	127
6.4.1	Herstellung von 122	128
6.4.2	Herstellung von 126	129
6.4.3	Herstellung von 127 und 128	130
7	Verwendung von Amino-Phosphanliganden	132
7.1	Einfluß der Chelatringgröße	132
7.2	Herstellung von 132	133
8	Photochemische Umsetzungen am $(^i\text{Pr})_3\text{P}/\text{Ni}(0)$ -System	134
9	Verknüpfungen von CO_2 mit substituierten Dienen am $\text{Lig}/\text{Ni}(0)$ -System	135
9.1	mit 1,3-Pentadien (134)	135
9.2	mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (140)	137
9.3	mit α,ω - Dienen	138
9.3.1	mit 1,7-Octadien (152)	138
9.3.2	mit 1,6-Heptadien (153)	140
9.3.3	mit 1,5-Hexadien (154)	141
9.3.4	mit 1,4-Pentadien (155)	142
10	Umsetzungen von 1,3-Butadien mit CO_2	143

10.1	Herstellung von 168	143
10.2	Herstellung von 162	144
10.3	Versuch zur Bestätigung des Bildungsmechanismus von 162	146
10.4	Herstellung von 171 und 172	146
10.4.1	Variation des Lig/Ni(0)-Systems	146
10.4.2	Variation des Solvens	149
10.4.3	Katalytische Herstellung von 172	149
C	Literaturverzeichnis	151
D	Anhang	161

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
BIPY	2,2'-Bipyridin
CDT	Cyclododecatrien
CI	Chemische Ionisation
COD	1,5-cis,cis-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
d	Tag
d	deutero
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DCPM	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)methan
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
et al.	(et alii) und andere
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Fließpunkt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung, Gleichungssystem
h	Stunden
HV	Hochvakuum (ca. 10^{-6} bar)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
Lig	Ligand

Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
M	Metall
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
MSA	Maleinsäureanhydrid
N	Normalität
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10 ⁻⁵ bar)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
prim.	primär
q	Quartett
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
sek.	sekundär
t	Triplett
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
v	Wellenzahl
Zers.	Zersetzung

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

In den letzten Jahren ist Kohlendioxid, obwohl es eine energiearme Verbindung darstellt, in zunehmendem Maße in den Mittelpunkt von wissenschaftlichen Forschungsprojekten gerückt.

Zum einen interessieren sich Klimatologen für die Auswirkungen, die diese Verbindung auf unserer Erde verursacht¹⁾. Der steigende Gehalt an CO_2 in der Atmosphäre, insbesondere durch vermehrte Verbrennung fossiler Energieträger anwachsend, wird für Klimaveränderungen verantwortlich gemacht.

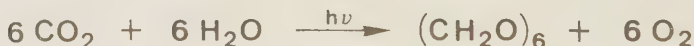
Neben Fluorchlorkohlenwasserstoffen, Methan und Distickstoffoxid hat CO_2 überwiegenden Anteil daran, daß es in den letzten hundert Jahren zu einem Anstieg der bodennahen Temperatur um $0.3 - 0.6^\circ\text{C}$ gekommen ist. Dramatischer sind die Prognosen für die nächsten fünfzig Jahre. Eine weitere Steigerung der globalen Mitteltemperatur von $4 - 8^\circ\text{C}$ wird vorausgesagt, wenn die Menschheit keine entscheidenden Veränderungen unternimmt²⁾.

Zum anderen ist aber auch aus chemischer Sicht diese Verbindung sehr interessant. Sie stellt einerseits den preiswertesten und andererseits einen fast unbegrenzt vorkommenden C_1 -Baustein dar, der auch schon für die Synthese organischer Produkte Verwendung findet³⁾. Jedoch wird dieses bisher nur in vier großtechnischen Prozessen ausgenutzt.

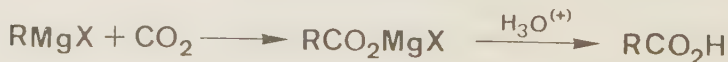
- a) So wird aus NH_3 und CO_2 Harnstoff hergestellt⁴⁾.
- b) Aus Epoxiden und CO_2 erhält man cyclische organische Carbonate, die Verwendung als Lösungsmittel finden⁵⁾.
- c) Mit Hilfe des Kolbe-Schmitt-Verfahrens gelingt die Synthese von Salicylsäure und ihren Derivaten⁶⁾.

- d) Während Methanol überwiegend aus Synthesegas ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) produziert wird, kann auch das aus trockenen Erdgasen erzeugte Spaltgas ($\text{CO} + 3 \text{H}_2$) verwendet werden. Der Überschuß an H_2 wird jedoch zur Reduktion von CO_2 zu CO und H_2O ausgenutzt, wobei dann aus diesem CO ebenfalls Methanol gebildet wird⁷⁾.

Als Endprodukt der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien, insbesondere der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas, sowie als Endprodukt der Atmung besitzt Kohlendioxid einen außerordentlich niedrigen Energieinhalt, dennoch ist CO_2 neben Wasser einer der Grundbausteine der belebten Natur. Im Zuge der Photosynthese werden aus beiden Substraten unter Energieaufnahme wertvolle organische Verbindungen mit hohem Energieinhalt aufgebaut⁸⁾.



Mit entsprechenden Substraten vermag das energiearme, aber im Prinzip reaktionsfähige CO_2 -Molekül unter Energieabgabe zu reagieren. Ein Beispiel hierfür ist die 1901 von Grignard entdeckte Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit CO_2 , die exotherm und selbst bei tiefen Temperaturen abläuft und zu Carboxylaten führt, die bei der Protonolyse Carbonsäuren liefern⁹⁾.



Die Reaktion entspricht der Insertion von CO_2 in eine M-C-Bindung.

In den letzten 15 Jahren hat man erkannt, daß solche Einschübe auch in Übergangsmetall-Kohlenstoffbindungen möglich sind¹⁰⁾. Darüber hinaus wird bei Übergangsmetallkomplexen auch eine CO₂-Insertion in M-H-, M-N- und M-O-Bindungen beschrieben¹¹⁾. Als Produkte bilden sich dabei Carboxylate, Formiate, Carbamate und Carbonate.

Es laufen Behmühungen, CO₂ mit Hilfe von Übergangsmetallverbindungen stöchiometrisch und im Idealfall katalytisch zusammen mit weiteren Substanzen zu wertvollen organischen Produkten aufzubauen. Die Beobachtung, daß CO₂ unter bestimmten Bedingungen mit Übergangsmetallatomen, die zusätzlich durch Liganden modifiziert sind, Komplexe zu bilden vermag, ist als günstige Voraussetzung für den Erfolg derartiger Bemühungen zu werten, da von der Komplexbildung eine über die vorhandene Reaktionsbereitschaft des CO₂ hinausgehende Aktivierung erwartet werden kann.

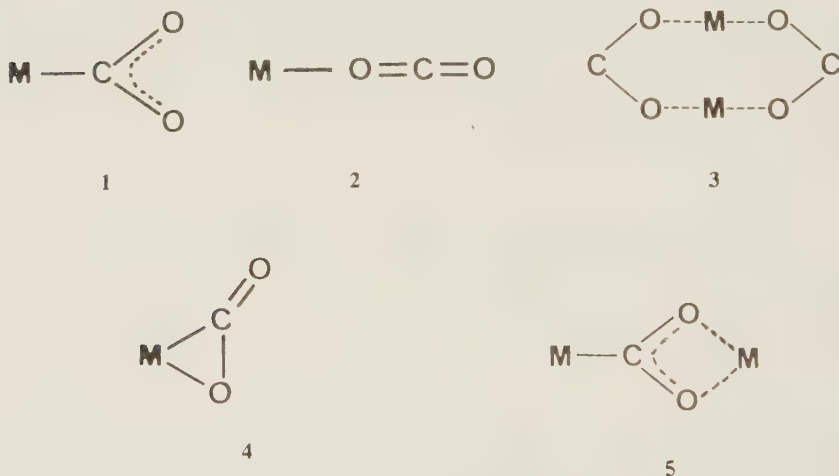
Der wesentliche Unterschied zwischen den Haupt- und Übergangsmetallen liegt darin, daß letztere neben den s- und p-Orbitalen zusätzlich noch d-Orbitale aufweisen. Aufgrund dieser d-Orbitale sind Übergangsmetalle in der Lage, π -Systeme zu komplexieren.

CO₂ liegt im Grundzustand linear vor. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff hat das C-Atom elektrophile und der Sauerstoff nucleophile Eigenschaften. Weiterhin enthält die Verbindung zwei C-O- π -Bindungen. Daraus leiten sich verschiedene Möglichkeiten ab, mit Übergangsmetallen in Wechselwirkung zu treten. Es können sowohl einkernige als auch zweikernige Übergangsmetallkomplexe entstehen. Einige alternative Formulierungen werden in Schema 1 aufgezeigt.

Erläuternd sei angefügt, daß in Struktur 1 eine Bindung auf der Basis des elektrophilen Charakters des Kohlenstoffs ausgebildet wird. In 2 und 3 wirkt das Substrat als Elektronendonator und bildet eine oder mehrere M-O-Bindungen aus.

Bei 4 wird eine η^2 -side-on-Koordinierung über die π -Bindung berücksichtigt, die auf zwei Effekten basiert. Aufgrund der π -Donorfunktion der C=O Gruppierung kommt es zu einem

Ladungstransfer aus einem bindenden π -Orbital in ein leeres Metallorbital. Zusätzlich bildet sich ein Rückbindungsanteil aus, d. h. ein Ladungstransfer aus besetzten Metallorbitalen in ein unbesetztes antibindendes π^* -Orbital des π -Systems findet statt. Dieses Bindungsmodell der σ -Dativ- und π -Retrodativbindung stammt von Dewar, Chatt und Duncanson¹²⁾. Diese Art der koordinativen Bindung ist begleitet von einer partiellen Umhybridisierung der Atome des π -Systems, woraus eine Abwinkelung gemäß 4 resultiert. In den Bindungsverhältnissen von Struktur 5 kommen beide Eigenschaften des CO_2 zum Tragen.



Schema 1

Bestätigung für diese verschiedenen Möglichkeiten liefern zahlreiche Beispiele in der Literatur. In Abb. 1 sind einige ausgewählte Verbindungen aufgeführt.

Die erste Synthese eines Übergangsmetall-Kohlendioxid-Komplexes gelang 1969 Volpin et al.¹³⁾. Durch Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Tris(triphenylphosphan)rhodium-(I)-chlorid entsteht der zweikernige Komplex 6, dessen Struktur mit spektroskopischen Methoden abgesichert wurde.

Der erste CO_2 -Komplex, dessen exakter Aufbau mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte, war die von Aresta et al. synthetisierte Verbindung **7**¹⁴⁾. Hierbei wird klar belegt, daß das am Übergangsmetall komplexierte CO_2 nicht mehr linear sondern abgewinkelt ist, wobei der M-C-Abstand gegenüber dem der Ni-O-Bindung verkürzt ist. Später folgten noch weitere Strukturanalysen wie z. B. die der Komplexe **8** – **10**¹⁵⁻¹⁷⁾. Alle Komplexe zeigen eine Gemeinsamkeit. CO_2 befindet sich nicht mehr im linearen Grundzustand, sondern als Folge der Komplexbildung an ein Übergangsmetall hat eine Umhybridisierung stattgefunden, es kommt zur Ausbildung der gewinkelten Form. Eine erhöhte Reaktionsbereitschaft sollte sich aufgrund dieser zusätzlichen Aktivierung durch Komplexbildung erwarten lassen.

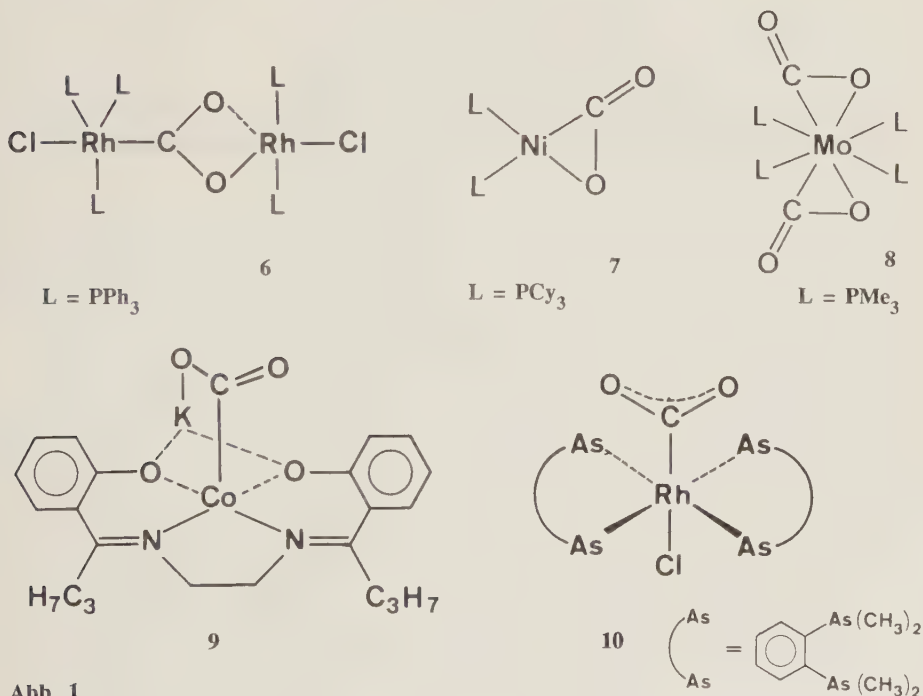


Abb. 1

Tatsächlich können Übergangsmetalle mit CO_2 und Cosubstraten Reaktionen eingehen, die sonst gar nicht oder nur unter extremen Bedingungen möglich wären. Darüber hinaus sind sogar katalytische Umsetzungen gelungen. Aus ungesättigten C-C-Mehrfachbindungssystemen wie Alkinen, 1,2- und 1,3-Dienen und CO_2 bilden sich an Übergangsmetallen im Zuge von Cyclooligomerisationen Verbindungen vom Typ **11** – **16**.

In Abb. 2 sind einige Reaktionen zusammengefaßt, bei denen aus Alkinen hauptsächlich Pyrone (**11**)¹⁸⁾ und aus 1,3-Dienen fünf- und sechsgliedrige Lactone (**12**, **13**)¹⁹⁾ neben langkettigen acyclischen Estern (**14**)¹⁹⁾ gebildet werden. Bei Einsatz von 1,2-Dienen entstehen ebenfalls Pyrone (**15**)²⁰⁾ und offenkettige Ester (**16**)²⁰⁾.

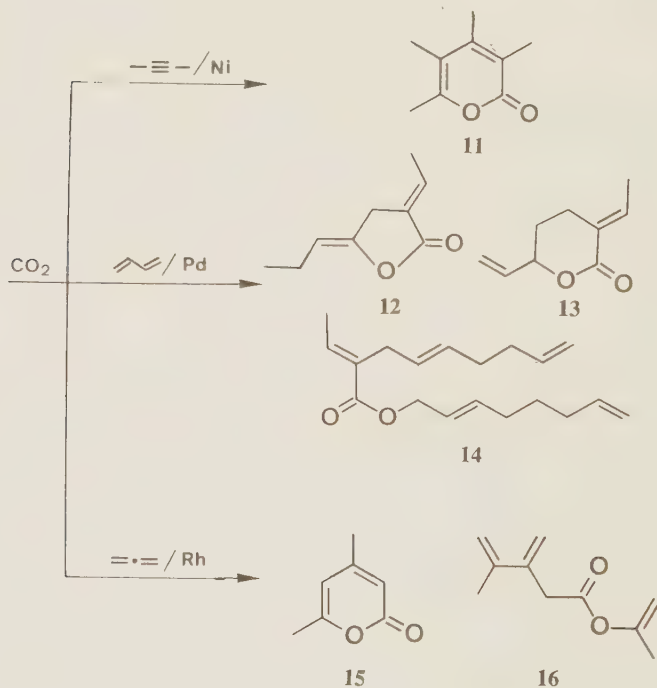


Abb. 2

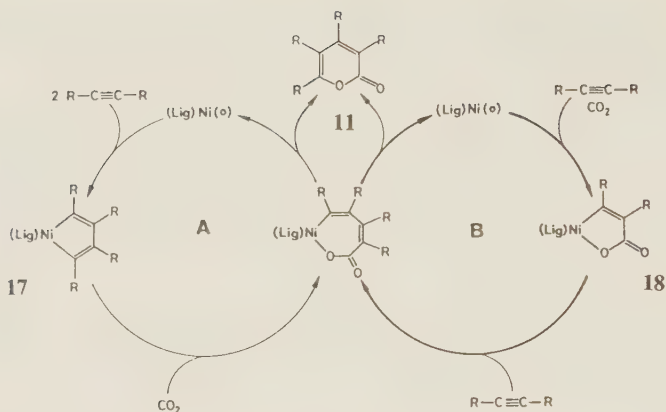
Der Entstehung der katalytisch zugänglichen Produkte **11** – **16** liegen zwei unterschiedliche C–C-Verknüpfungsschritte zugrunde.

- Der einleitende Reaktionsschritt ist die C–C-Verknüpfung zweier Alkine bzw. Alkene unter Ausbildung einer Metallverbindung, wobei in die vorliegende Metall–Kohlenstoff- σ -Bindung nun CO_2 inseriert. Die anschließenden Folgereaktionen führen zu den Produkten.
- Es erfolgt zunächst eine 1/1 C–C-Verknüpfung zwischen dem Alkin bzw. Alken und CO_2 , worauf die entstehenden Oxametallacyclen mit weiteren C–C-Mehrfachbindungssystemen Folgereaktionen eingehen, die zu den Produkten führen.

Angemerkt sei, daß die Bildung der Produkte **12** – **14** mit Sicherheit über die C–C-Verknüpfung zweier 1,3-Butadiene eingeleitet wird. So ist bekannt, daß 1,3-Diene sowohl an $\text{Pd}(0)$ - als auch $\text{Ni}(0)$ -Systemen unter Ausbildung einer C_8 -Kette reagieren²¹⁾.



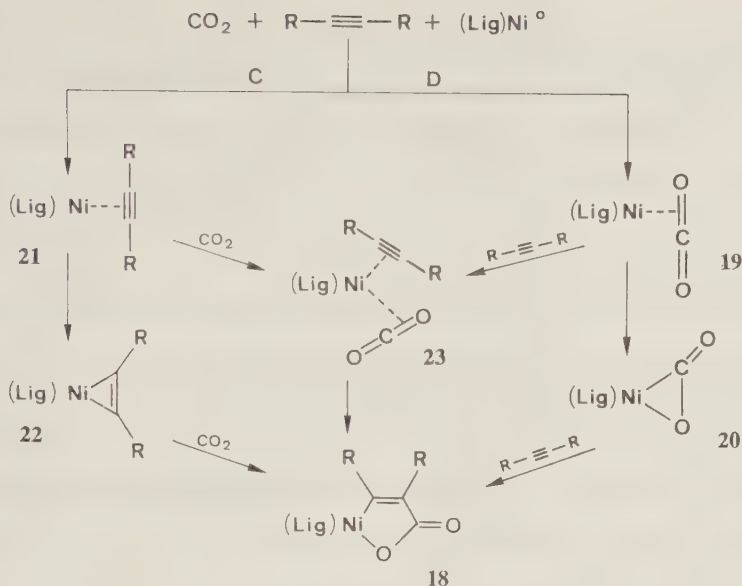
Hingegen läßt sich die Bildung von **11** über die unterschiedlichen Reaktionsfolgen A oder B erklären, wobei gemäß A aus zwei Alkinen zunächst ein Nickelacyclopentadien (**17**) und gemäß B aus CO_2 und Alkin ein Oxanickelacyclopentenon (**18**) entsteht.



Schema 2

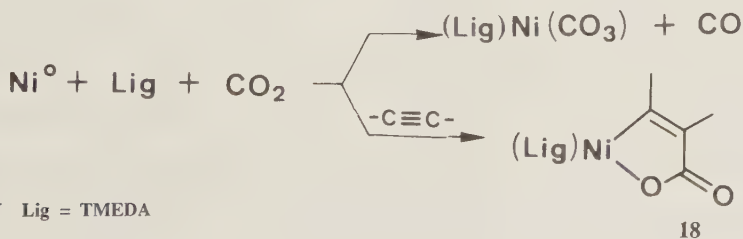
Zur Ausbildung von **18** sind aber weiterhin mehrere Reaktionsabläufe denkbar.

- So könnte CO_2 entsprechend Weg C in Schema 3 zunächst an das Übergangsmetall fixiert werden, welches als π -System **19** oder auch als Oxanickelacyclopropan **20** vorliegen kann. In die $\text{M-C-}\sigma$ -Bindung von **20** erfolgt nun die Insertion eines Alkins unter Ausbildung des Metallakomplexes **18**.
- Abweichend von der Reaktionsfolge **19** $\rightarrow$ **20** $\rightarrow$ **18** kann auch zunächst das Alkin gemäß **21** an Nickel fixiert werden, was ebenfalls als Nickelacyclopropan **22** aufzufassen ist, wobei nun die Insertion von CO_2 wiederum zu **18** führt.
- Eine weitere alternative Reaktionsfolge zur Ausbildung von **18** bietet sich an, wenn sowohl das Alkin als auch CO_2 gleichzeitig am zentralen Nickelatom π -komplexiert sind (**23**) und im Sinne einer electrocyclischen Reaktionsfolge zum Oxanickelacyclopentenon (**18**) abreagieren.



Schema 3

Hoberg und Burkhardt fanden, daß bei Einsatz von stark basischen Chelat-Bildnern wie TMEDA und BIPY Kohlendioxid an Nickel(0)-Systemen derart aktiviert wird, daß zwei Moleküle CO_2 im Sinne einer Disproportionierung zu Nickelcarbonat und Kohlenmonoxid abreagieren. Diese Reaktion unterbleibt dagegen, wenn die Umsetzung in Gegenwart von Alkinen durchgeführt wird, wobei in guten Ausbeuten Kupplungsprodukte vom Typ **18** entstehen²²⁾.

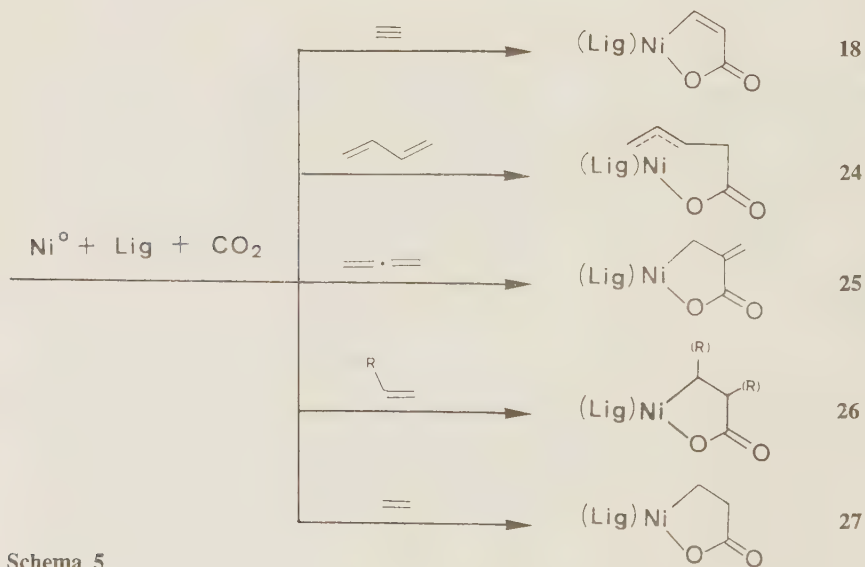


Lig = BIPY Lig = TMEDA

Schema 4

Bei diesem Oxanickelacyclopentenon handelt es sich einerseits um eine Ausgangsverbindung, die für die präparative Chemie in vielfacher Weise genutzt werden kann²³⁾. Andererseits konnte belegt werden, daß dieser Nickelacyclus die Zwischenstufe der schon in Schema 2 angeführten katalytischen Pyrosynthese darstellt²⁴⁾.

Die der Bildung des Fünfringsystems zugrunde liegende C-C-Verknüpfungsreaktion wird allgemein als oxidative Kupplung bezeichnet. Das Prinzip besteht darin, daß zwei neutrale Substrate – hier Alkin und CO₂ – am Ligand/Nickel(0)-System so reagieren, daß ein Metall-lafünfringsystem gebildet wird. Hierbei werden drei neue σ -Bindungen geknüpft, die sechs Bindungselektronen enthalten. Vier von diesen stellen die beiden π -Systeme zur Verfügung und zwei liefert das Metall, woraus zwangsläufig die Änderung der Oxidationsstufe um zwei Einheiten resultiert. Für diesen Reaktionsablauf bedeutet das, daß sich die Oxidationsstufe des Nickels von 0 auf +2 ändert und je eine neue M-C-, M-O- und C-C-Bindung gebildet wird.



Schema 5

Die hier aufgeführte neuartige 1/1 C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Alkinen ist aber nicht nur auf den Einsatz der C-C-Dreifachbindungssysteme beschränkt. Die Kupplung läßt sich auch auf andere Substrate mit C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere Diene, ausdehnen²⁵⁻²⁶). Sogar das einfachste Alken, Ethen, kann mit Kohlendioxid in einer glatten Reaktion zu einer Verbindung vom Typ 27 umgesetzt werden²⁷).

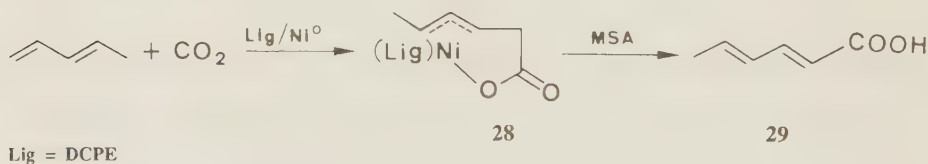
In Schema 5 sind die möglichen Kupplungsprodukte summarisch aufgelistet. Es handelt sich dabei um 1/1 C-C-Verknüpfungsprodukte. Bei Einsatz von 1,3-Dienen bilden sich η^3 -Allylnickelacarboxylate vom Typ 24. Auch bei der Verwendung von 1,2-Dienen findet die Verknüpfung ebenfalls nur an einer der beiden C-C-Doppelbindungen statt, und zwar in der Art, daß die freie Mehrfachbindung in Konjugation zur C-O-Gruppierung tritt und dadurch Verbindungen vom Typ 25 gebildet werden. Bei Monoenen, wobei sowohl Ethen als auch monosubstituierte Systeme bearbeitet wurden, kommt es zur Ausbildung von Oxanickelacyclopentanonen 26 und 27. Die Regioselektivität der Verknüpfung bei monosubstituierten Olefinen wurde sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch vom Liganden untersucht²⁸).

Die in Schema 5 gezeigten Nickelacarboxylate stellen einen neuartigen Zugang zu gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren dar, die bei der Protonolyse der Metallverbindungen entstehen.

Dieser Syntheseweg, bei dem unter Einsatz von Ligand-Nickel(0)-Systemen Carbonsäuren herstellbar werden, unterscheidet sich von der Reaktion eines Grignard mit CO_2 . Bei der letzteren wird zuerst eine M-C- σ -Bindung aus Alkylhalogeniden und Mg(0) gebildet, während hierbei aus ungesättigten C-C-Mehrfachbindungssystemen und CO_2 über die Oxanickelasyteme Carbonsäuren entstehen.

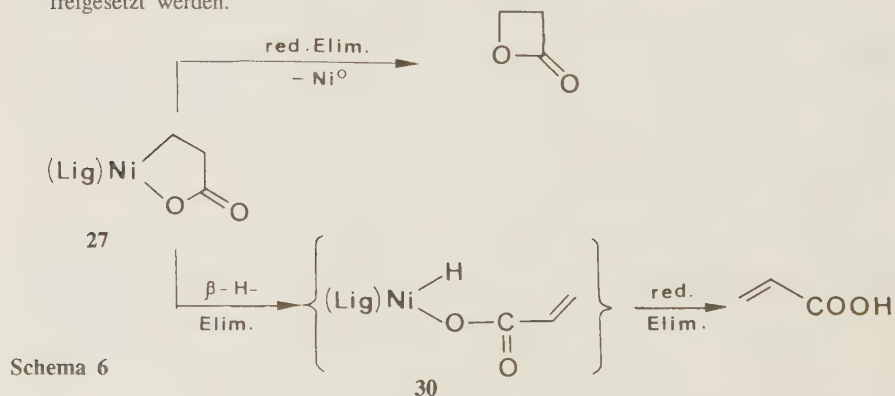
Bei Verwendung von Übergangsmetallen wäre es denkbar, daß Oxanickelacyclen gemäß Schema 5 als Zwischenstufen von Katalysecyclen auftreten. Dies ist tatsächlich realisierbar, denn, wie schon auf Seite 6 erwähnt, stellt Komplex 18 die Zwischenstufe der katalytischen Pyronsynthese dar.

Durch Untersuchungen von Hoberg und Schaefer wurde gezeigt, daß das Kupplungsprodukt aus 1,3-Pentadien und CO_2 (28) umgesetzt mit MSA – ohne Protonolyse – Sorbinsäure (29) ergibt²⁹⁾. Dieser Befund stellt eine neuartige Basisreaktion für die katalytische Synthese von Carbonsäuren unter Verwendung von CO_2 als eines der Substrate dar.



Auch auf der Basis der Verbindungen vom Typ 26 und 27 (Schema 5) sollten sich grundsätzlich Katalysen entwickeln lassen, also die Ablösung des C-C-verknüpften organischen Carboxylat-Restes unter gleichzeitiger Regenerierung des Ligand/Nickel(0)-Komplexes. Theoretisch bieten sich hierzu zwei Alternativen an, die am Komplex Typ 27 verdeutlicht werden sollen und in Schema 6 zusammengestellt sind:

- Eine reduktive Eliminierung führt zum viergliedrigen β -Lacton unter Regenerierung des eingesetzten Nickel(0)-Startkomplexes.
- Eine β -H-Eliminierung aus 27 liefert einen Hydrido-Nickelkomplex vom Typ 30, woraus durch reduktive Eliminierung die Carbonsäure und der Nickel(0)-Ausgangskomplex freigesetzt werden.



Schema 6

2 Aufgabenstellung

Es ist bereits gezeigt worden, daß Ligand/Nickel(0)–Komplexe in Abhängigkeit vom Liganden in der Lage sind, mit C–C–Mehrfachbindungssystemen und Kohlendioxid im Sinne einer oxidativen Kupplung zu reagieren. Die dabei entstehenden Nickelacyclen können in vielfältiger Weise für die präparative Chemie genutzt werden.

Zur Herstellung der in Schema 5 aufgeführten Komplextypen wurden bisher immer Chelatbildner wie TMEDA, BIPY, DCPE und $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$ eingesetzt. Mit diesen Liganden konnten Basisreaktionen erzielt werden, aus denen sich Katalysen entwickeln lassen sollten²⁸⁾.

Aufbauend auf diese Kenntnisse sollte

- a) das den Kupplungsreaktionen an Ligand/Ni(0)–Systemen zugrunde liegende Prinzip auf den Einsatz von einzähnigen und anderen mehrzähnigen Liganden erweitert werden, wobei vor allem Umsetzungen von Monoenen – insbesondere Ethen – mit CO_2 an Nickel(0) zu untersuchen waren;
- b) überprüft werden, ob sich mit diesen – unter Einsatz vorstehender Ligandentypen möglicherweise entstehenden – Nickelakomplexen Folgereaktionen entwickeln lassen.

Unabhängig davon sollte versucht werden,

- c) die C–C–Verknüpfungreaktionen auch auf α –Olefine und Diene auszudehnen und
- d) zu testen, ob durch Variation der Liganden sich geeignete Ligand/Substrat–Kombinationen finden lassen, mit denen weitere Modellreaktionen und sogar Katalysen entwickelt werden können.

3 Nickelinduzierte C–C–Verknüpfung von Ethen mit CO₂ in Gegenwart unterschiedlicher Liganden

Eine entscheidende Bedeutung in der Chemie der Übergangsmetallkomplexe und –organyle kommt den Liganden zu. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Typen, den ein- und mehrzähligen Systemen, wobei letztere auch chelatbildend wirken können.

C–C–Verknüpfungen von ungesättigten Mehrfachbindungssubstraten und CO₂ gelangen bisher bevorzugt mit Diamin- und Diphosphansystemen wie TMEDA und DCPE, die beide als Chelatfünfringbildner wirken²⁸⁾.

Um mit einem möglichst einfachen System beginnen zu können, wurde Ethen als Substrat für die Untersuchungen, den Einfluß der Liganden zu erkennen, ausgewählt. Zunächst sollte versucht werden, eine oxidative Kupplung von Ethen und CO₂ unter dem Einfluß einzähliger Liganden am Nickel(0)–System zu realisieren.

3.1 Umsetzungen mit einzähligen Liganden

3.1.1 mit Aminen

Die ersten Versuche konzentrierten sich auf den Einsatz einzähliger Amine. Diese Verbindungsklasse hat am Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, woraus die basischen und nucleophilen Eigenschaften der Amine resultieren. Die Art der Hybridisierung des Orbitals, in dem die freien Elektronen sich befinden, ist ein Maß für die Basizität der Verbindung. Es wurden sowohl aliphatische Amine als auch aromatische N–haltige Heterocyclen verwendet. Während NEt₃ als trialkyliertes aliphatisches Amin am N–Atom annähernd sp³–Hybridisierung aufweist, befindet sich beim Amin Pyridin das freie Elektronenpaar in

einem sp^2 -Orbital. Daher zeigt NEt_3 ausgeprägtere Basizität als Pyridin. Die pK_a -Werte von $10.75^{30)}$ für NEt_3 und $5.2^{30)}$ für Pyridin belegen dies.

Die beiden Amin-Klassen unterscheiden sich aber noch durch eine weitere Eigenschaft. Die aliphatischen Amine können nur eine Donor-Wechselwirkung eingehen, während dagegen Amine wie Pyridin in der Lage sind, zusätzlich über die π -Orbitale eine Akzeptorbindung aufzubauen, was eine Stabilisierung des Metall/Ligand-Komplexes bewirkt.

Die Verbindung 4-(Dimethylamino)pyridin weist sowohl eine aliphatische als auch aromatische Amineinheit auf. Die möglichen Grenzstrukturen deuten darauf hin, daß die Basizität der aromatischen Amingruppe verstärkt wird. Dementsprechend liegt der pK_a -Wert bei $9.70^{31)}$, d. h. zwischen denen von NEt_3 und Pyridin. Die ersten Versuche sollten Aufschluß geben, ob vorstehende Liganden eine oxidative Kupplung von Ethen und CO_2 an Nickel(0) zu beeinflussen vermögen.

Die verschiedenen Liganden wurden unter vergleichbaren Bedingungen getestet. Als Startkomplex diente $(COD)_2Ni$ (**31**), das in THF bei $-78^\circ C$ suspendiert und mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen an Liganden versetzt wurde. Dieses Gemisch wurde in einen Autoklaven überführt und mit jeweils 10 bar Ethen und 10 bar CO_2 versetzt. Nach verschiedenen Reaktionszeiten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand infrarot-spektroskopisch analysiert. Erwartet wurde dabei die für Nickelacarboxylate typische $Ni-O-(CO)$ -Bande im Bereich von 1630 cm^{-1} .

Überraschenderweise waren nach Beendigung der Versuche die Reaktionslösungen durch Abscheidung von elementarem Nickel schwarz gefärbt, und es ergaben sich keine Hinweise auf eine Kupplungsreaktion. Weder Nickel/Amin-Verhältnisse von 1/2, 1/3 oder 1/20 noch Temperaturen zwischen 30 und $80^\circ C$ oder Reaktionszeiten von 2 h bis zu 2 Tagen führten

zu einer C–C–Verknüpfung von Ethen und CO_2 an Nickel(0). Auch die Variation des Solvens von polar zu unpolar (wie Et_2O , THF und Toluol) hatte keinen Einfluß auf die Reaktion.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß einzähnige Amine nicht in der Lage sind, die Bildung von Oxanickelacyclopentanonen zu induzieren. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen war zu prüfen, ob möglicherweise einzähnige Phosphane eine Kupplung auslösen.

3.1.2 mit Phosphanen

Phosphane unterscheiden sich prinzipiell dadurch von Aminen, daß sie am P-Atom über leere Orbitale niedriger Energie verfügen, die mit den gefüllten d-Orbitalen der Übergangsmetalle in Wechselwirkung treten können. Daher wirken Phosphane bei der Koordination an Übergangsmetalle als σ -Donor- und auch als π -Akzeptoren, während aliphatische Amine nur σ -Donoreigenschaften aufweisen. Durch Überlappen besetzter d-Orbitale am Metall (HOMO) mit leeren Orbitalen am Phosphan (LUMO) kann eine Rückbindung resultieren, wobei Ladung vom Metall abgezogen wird. Dies hat zur Folge, daß Liganden dieses Typs fester gebunden sind³²⁾.

Einzähnige Phosphane lassen sich an Hand ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften charakterisieren und einteilen. Eine solche Klassifizierung wurde schon von Tolman et al.³³⁾ durchgeführt, wobei er aus den Ergebnissen von Untersuchungen an verschiedenen Organometallverbindungen sterische und elektronische Parameter ableitete.

Als Maß für den sterischen Anspruch des Liganden führte er den Kegelöffnungswinkel Θ ein. Unter diesem versteht man den Öffnungswinkel eines zylindrischen Konus, der seinen Ursprung 2,28 Å vom Zentrum des Phosphoratoms entfernt hat und der die van der Waals Radien der äußersten Substituentenatome berührt.

Im ursprünglichen Sinne gilt diese Definition nur für symmetrisch substituierte Phosphane. Sie wurde aber auch auf gemischt substituierte Verbindungen übertragen.

Zur Beschreibung elektronischer Eigenschaften hat ebenfalls Tolman³⁴⁾ aufbauend auf Arbeiten von Strohmeier³⁵⁾ und Horrocks³⁶⁾ einen Parameter X eingeführt.

Dazu wird für $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe die $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung in Abhängigkeit von den Phosphanliganden L gemessen und in Relation zur Referenzsubstanz $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{t-Bu})_3$ mit $\nu_0 = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt.

Unter Zuhilfenahme der Gleichung $X_i = (\nu - \nu_0)/3$ läßt sich der Betrag für einen einzelnen Rest am Liganden bestimmen. Durch Addition der verschiedenen X_i - Größen ergibt sich der Gesamtwert von X , der somit ein relatives Maß darstellt und die π -Akzeptorstärke des steuernden Liganden gut beschreibt.

Die Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Liganden auf den Verlauf einiger Reaktionen ergaben, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Reaktivität und den Ligandenparametern besteht. So ist z. B. die Sechs- oder Achtringbildung bei der Nickel-katalysierten Dimerisation von Butadien zu Cyclooctadien und Vinylcyclohexen neben elektronischen Faktoren vor allem abhängig von dem sterischen Parameter des komplexierten Phosphans³⁷⁾.

Aufbauend auf diese Erfahrungen sollte nun getestet werden, ob einzähnige Phosphane auch in der Lage sind, $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfungen zwischen Ethen und CO_2 mit Nickel(0) zu induzieren. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Liganden in Abhängigkeit vom Kegelöffnungswinkel Θ und die dazugehörigen X -Werte – soweit verfügbar³⁴⁾ – aufgelistet.

Für chelatbildende Liganden ist nur die Bestimmung des Θ -Parameters möglich.

Die Durchführung der Experimente verlief in analoger Weise, wie schon bei den Aminen erläutert, d. h. es wurden die verschiedenen Parameter wie Stöchiometrie ($\text{Ni}/\text{Phosphan}$),

Temperatur, Laufzeit und Solvens variiert. Zur Interpretation des Reaktionsergebnisses diene wiederum das IR-Spektrum.

Phosphan	Θ [Grad]	χ [cm^{-1}]
PF_3	106	54.6
$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	130	18.9
PEt_3	132	5.4
PEt_2Ph	136	7.9
PEtPh_2	140	10.4
DCPE	142	—
TPP	145	12.9
TCP	170	0.3

Tabelle 1 Sterische und elektronische Eigenschaften einiger Phosphane

In den ersten Versuchen wurden einzählige Phosphane eingesetzt, die einen ähnlichen sterischen Raumbedarf wie DCPE haben. Aber weder unter Verwendung von PhPEt_2 , Ph_2PEt noch von TPP ergaben sich Hinweise auf ein Kupplungsprodukt. Zu negativen Ergebnissen führten auch Versuche mit solchen Phosphanen, die sowohl sterisch weniger (PF_3 , $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ und PEt_3) als auch mehr anspruchsvoll (TCP) als DCPE sind.

Einzählige Liganden sind demnach nicht in der Lage, unter den verwendeten Bedingungen eine C–C–Verknüpfung am Nickelatom zu induzieren.

Die Möglichkeit einer Kupplung zwischen den beiden Substraten am Metall wird demnach nicht allein durch die sterischen Eigenschaften des Liganden bestimmt. Obwohl die Verknüpfung unter Verwendung des Chelatbildners DCPE gelingt, bleibt diese bei Einsatz einzähliger Liganden mit größeren, gleichen oder kleineren Kegelöffnungswinkeln aus. Dem-

nach liefern vermutlich auch geometrische Faktoren im Chelat einen entscheidenden Beitrag zur Kupplungsreaktion.

Eine Voraussetzung für die C–C-Verknüpfung zweier Substrate am Metall ist, daß die beiden Edukte eine Position am zentralen Metall einnehmen, aus der heraus eine solche Reaktion möglich wird.

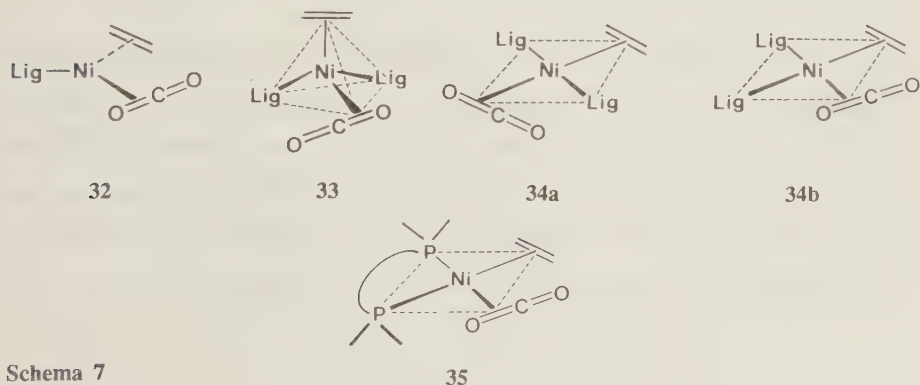
Bei einem Ligand/Nickel(0)-Verhältnis von 1/1 sollten in einem trigonalen 14-Elektronen-Komplex hierfür günstige Voraussetzungen vorliegen (32).

Im Falle eines Ligand/Nickel Verhältnisses von 2/1 können sowohl tetraedrische (33) als auch quadratisch planare Zwischenkomplexe (34) entstehen.

In den quadratisch planaren System können die Liganden entweder eine trans- (34a) oder cis-Stellung (34b) einnehmen, wobei die gewünschte C–C-Verknüpfung nur aus der letzteren Geometrie ableitbar ist.

Diese Anordnung wird bei der Verwendung von Liganden erzwungen, die Chelate mit einer nicht zu großen Ringgröße ausbilden (35). So kann DCPE als viergliedriger Chelatbildner keinen trans-Komplex aufbauen, d. h. die Ausbildung des cis-Komplexes, in dem die zu verknüpfenden Edukte auch cis stehen, ist begünstigt.

In diesem Sinne sollten im weiteren andere zweizählige Liganden untersucht werden, die diese Voraussetzung erfüllen.

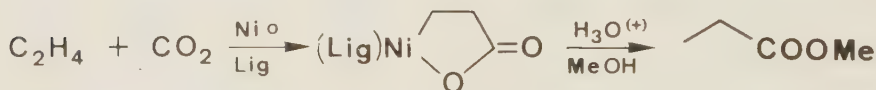


Schema 7

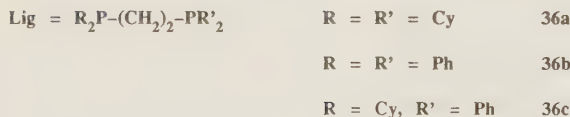
3.2 mit ethanoverbrückten Diphosphanen

Aus der Erkenntnis, daß einzählige Liganden offenbar generell keine Kupplungsreaktion zwischen Ethen und CO_2 an Nickel(0) zu induzieren vermögen, ergab sich für den Fortgang der Arbeit als Konsequenz die Substituenten in dem von Hoberg und Schaefer erfolgreich eingesetzten, ethanoverbrückten Dicyclohexylphosphanliganden vom Typ **36a** zu variieren und zu prüfen, ob die Reste R und R' die Kupplung beeinflussen.

Bisher wurde der Ligand **36a** verwendet, in dem R und R' Cyclohexylreste sind. Damit läßt sich eine C–C–Verknüpfung erreichen und das Produkt unter Veresterung mit methanolischer HCl als Propionsäuremethylester (**37**) in guten Ausbeuten vom Metall ablösen²⁷⁾.



37



Schema 8

Zunächst wurden R bzw. R' durch Phenyl zum DPPE (**36b**) ersetzt, jedoch gelingt die Verknüpfung von Ethen und CO_2 an Nickel(0) in diesem Fall trotz des vorhandenen Chelateffektes nicht. Daraus läßt sich folgern, daß die Änderung von Cy nach Ph die elektronischen und sterischen Verhältnisse im chelatbildenden Diphosphan so verändert, daß der zur Kupplung erforderliche Übergang der formalen Oxidationsstufe des Nickels von 0 nach +2 nicht erreicht werden kann.

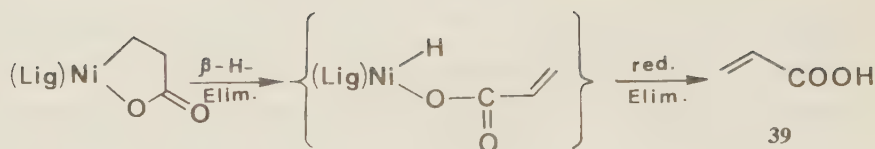
Interessant war es daher zu untersuchen, welche Einflüsse unsymmetrisch substituierte Diphosphane auf die gewünschte Kupplung ausüben. So wurde ein Ligand gewählt, der an einem Phosphoratom zwei Alkylsubstituenten trägt, während sich am anderen zwei Arylreste befinden. Der daraus resultierende Chelatbildner (**36c**) hat aufgrund der unterschiedlichen Substituenten zwei verschieden basische P-Atome.

Unter dem Einfluß dieses Liganden fällt ein Nickelaprodukt (**38**) an, dessen IR-Spektrum eine C=O-Valenzschwingungsbande bei 1635 cm^{-1} zeigt und das bei der Aufarbeitung mit methanolischer HCL laut gaschromatographischer Analyse den Ester **37** in Ausbeuten von 46 % liefert. Die Reaktivität des mit **36c** im Gegensatz zu dem mit **36a** modifizierten Systems ist aber geringer; so bildet sich unter Verwendung von **36a** in 65 % Propionsäuremethylester.

Es ist bemerkenswert, daß die Kupplung unter dem Einfluß von **36a** und **36c** gelingt, nicht dagegen mit **36b**.

Es bot sich nun an, das Kupplungsprodukt mit dem unsymmetrischen Diphosphanliganden auf die Möglichkeit einer Weiterreaktion, z.B. β -H-Eliminierung oder Insertion eines Mehrfachbindungssystems, zu untersuchen. Schaefer hatte schon bei dem mit DCPE stabilisierten Komplex versucht, durch kurzzeitiges Erhitzen eine β -H-Eliminierung im Metallacyclus auszulösen, um so zu Acrylsäure **39** zu kommen, was aber nicht gelang.

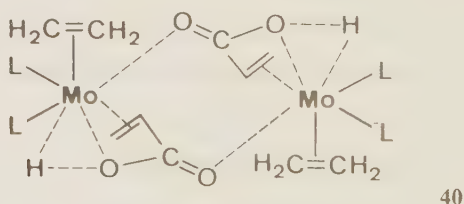
Ob die sterischen oder elektronischen Einflüsse verantwortlich sind für das Ausbleiben einer solchen Reaktion, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Sollte dies aber nur auf elektronischen Gründen beruhen, dann könnte der unsymmetrisch substituierte Diphosphanligand (**36c**), dessen Phosphoratome unterschiedlich basisch sind, die elektronischen Eigenschaften des Zentralatoms Nickel so beeinflussen, daß die angestrebte β -H-Eliminierung möglich wird. Der zur β -H-Eliminierung erforderliche elektrophile Charakter des Nickels könnte so erhöht werden, daß es letztlich zur Bildung von Acrylsäure kommt.



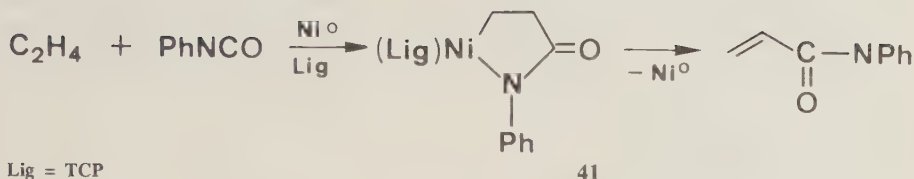
Schema 9

Eine Versuchsreihe, bei der sowohl die Temperatur als auch die Dauer des Erwärmens variiert wurden, lieferte keine Hinweise auf eine $\beta\text{-H-Eliminierung}$, unabhängig davon, ob der Komplex mit dem Liganden **36c** in Festsubstanz oder in THF gelöst erhitzt wurde.

Auch in der Literatur gibt es keine Hinweise auf eine Bildung von Acrylsäure durch $\beta\text{-H-Eliminierung}$ aus entsprechenden Metallacyclen vom Typ **38**. Lediglich über die Herstellung eines Acrylsäure-Komplexes aus Ethen und CO_2 an Molybdän wird berichtet. Carmona et al.³⁸⁾ gelang die Synthese der Verbindung **40**, wobei das C-C-verknüpfte Produkt am Metall fixiert ist, sich jedoch nicht ablösen läßt.



$\beta\text{-H-Eliminierungen}$ aus einem Oxametallacyclopentan heraus sind demnach bisher nicht möglich. Es sei aber erwähnt, daß es gelingt, Acrylsäureamide auf katalytischem Wege aus Ethen und PhNCO an Nickel(0) herzustellen. Hierbei findet eine $\beta\text{-H-Eliminierung}$ aus einem Azanickelacyclopentanon vom Typ **41** statt³⁹⁾.



Schema 10

Nachdem die Ablösung des C-C-verknüpften Restes in **38** nur unter Zusatz von Säure zur gesättigten Carbonsäure gelang, sollte das aus den Substraten Ethen und CO₂ gewonnene **38** als möglicher Synthesebaustein untersucht werden.

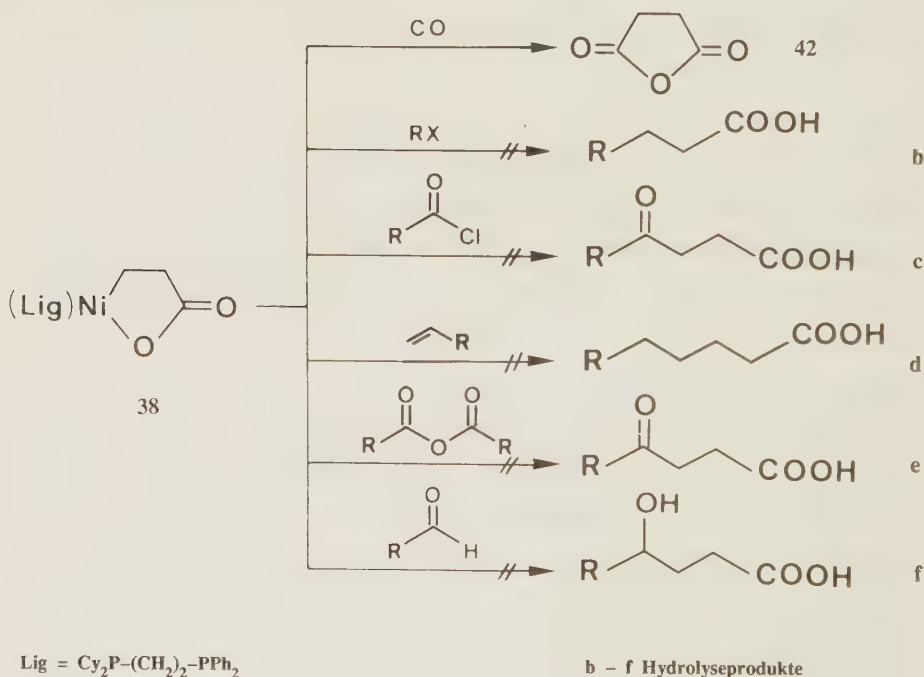
Während die aus Alkinen und CO₂ zugänglichen Oxanickelacyclopentenone vom Typ **18** schon in vielfältiger Weise Verwendung in der präparativen organischen Chemie fanden, lagen fast keine Ergebnisse über die Einsatzmöglichkeiten der gesättigten Nickelacyclen mit ethanoverbrückten Diphosphanen vor. Lediglich über eine CO-Insertion in die M-C-σ-Bindung des DCPE-Komplexes unter Bildung von Bernsteinsäureanhydrid (**42**) war bisher berichtet worden²⁷⁾. Diese Umsetzung gelingt auch mit **38**.

Aufgrund der in den Metallacyclen vorliegenden Ni-C-σ-Bindung sollten sich die Komplexe wie metallorganische Verbindungen verhalten, d. h. möglicherweise Umsetzungen mit Elektrophilen wie Alkyl- und Arylhalogeniden sowie Säurechloriden zugänglich sein. Jedoch konnte trotz Variation der Reaktionsparameter wie Änderung des Solvens von Et₂O, THF nach Toluol und der Temperatur von 30 - 80 °C eine C-C-Verknüpfung mit keinem der Reagenzien beobachtet werden. Auch die Variation der Halogenide, wobei Chloride, Bromide und Jodide eingesetzt wurden, ergab keine Änderung im Reaktionsverlauf. Obschon die Ausbildung einer Ni-Halogen-Bindung der energieliefernde Schritt sein könnte, reicht der elektrophile Charakter von Nickel offensichtlich nicht aus, um eine C-C-Verknüpfung einzuleiten.

In gleicher Weise war es auch nicht möglich, in die Ni-C-σ-Bindung von **38** C-C-Mehrfachbindungssysteme wie Ethen, Styrol oder Tolan zu insertieren.

Sollte der Energiegewinn beim Übergang einer C=C- in eine C-C-Bindung nicht ausreichen für eine Insertion, so wäre eine solche denkbar, wenn C-O-Mehrfachbindungssysteme eingesetzt werden, da dann eine Ni-O-Bindung gebildet wird und damit verbunden ein entsprechender Energiegewinn zu erwarten ist.

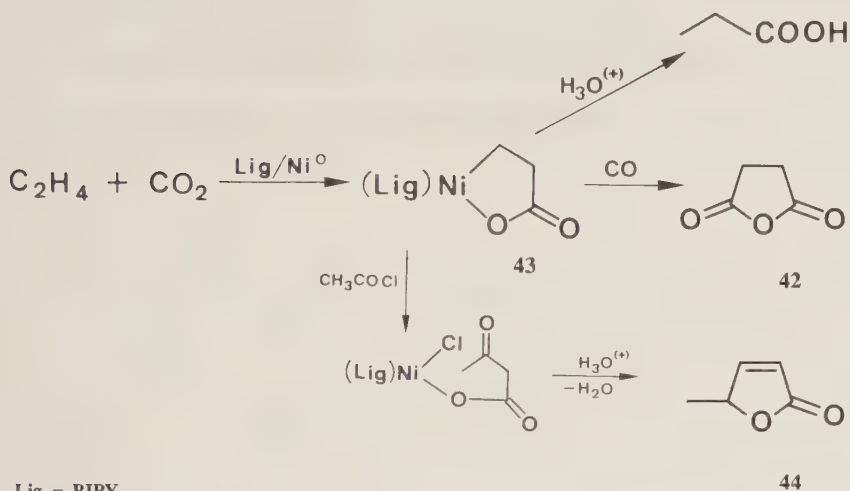
Als Substrate wurden Säureanhydride und Aldehyde verwendet. Aber weder die erwarteten Ketocarbonsäuren noch die bei der Umsetzung mit Aldehyden erhofften Hydroxycarbonsäuren wurden gebildet. Eine Zusammenstellung der bisher eingesetzten Reagenzien zeigt das Schema 11.



Schema 11

Im Gegensatz zu diesen negativen Erfahrungen führten Versuche mit dem durch BIPY modifizierten Nickelacyclus **43** zu interessanten Ergebnissen. **43** reagiert mit Acetylchlorid, und bei der Protonolyse des Produktes entsteht Methylfuranon (**44**). Dessen Bildung wird

verständlich, wenn man annimmt, daß im ersten Schritt durch C–C–Verknüpfung ein γ -Keto-carboxylat auftritt, das durch Hydrolyse in die γ -Ketocarbonsäure übergeht. Aus der Enolform dieser Säure wird Wasser abgespalten und dabei das Methylfuranon **44** gebildet.

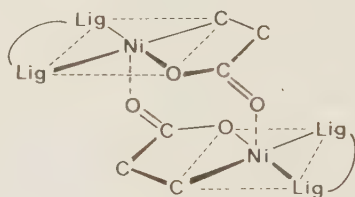


Schema 12

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse zeigen, daß sich erstens nur bestimmte Chelatbildner wie BIPY und TMEDA sowie **36a** und **36c** als Liganden für die Kupplungsreaktion eignen und zweitens die Produkte mit Oxametallafünfringen den für M–C– σ -Bindungen typischen Reaktionen so gut wie nicht zugänglich sind.

Mit ein Grund für die fehlende Reaktivität könnte sein, daß diese Oxanickelacyclen als 16-Elektronen-System vorliegen. Wie schon von Grubbs gezeigt wurde, ist die Reaktivität von carbocyclischen Nickelaufünfringen bei 14-Elektronen-Systemen wesentlich ausgeprägter als bei 16-e-Systemen⁴⁰). So findet eine β -H-Eliminierung bevorzugt bei einer 14-Elektronen-Verbindung statt.

Auf der anderen Seite deutet die geringe Löslichkeit des Komplexes **38** darauf hin, daß die Verbindung nicht monomer sondern als Assoziat vorliegt, die Schwerlöslichkeit in Benzol erlaubte jedoch keine Molekulargewichtsbestimmung. Daß die aus 1,3-Butadien und CO_2 an Nickel(0) zugänglichen Nickelacarboxylate eine intermolekulare Wechselbeziehung ausbilden, wurde schon von Wilke et al. beobachtet⁴¹⁾. So konnte durch Kristallstrukturanalysen belegt werden, daß für Lig = TPP der Komplex dimer und für Lig = TCP tetramer vorliegt. Überträgt man dies auf den Nickelakomplex **38**, so folgt, daß die 5. Koordinationsstelle am Metall offenbar blockiert ist (**45**).



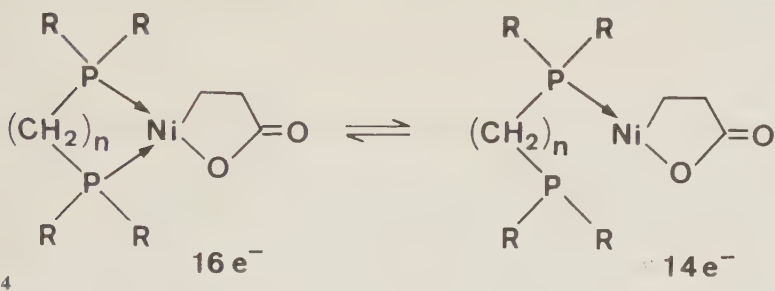
45

Schema 13

In jedem Fall spielt die Geometrie eine entscheidende Rolle für die β -H-Eliminierung; dies ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse eines mit DBU-stabilisierten Oxanickelacyclopentanons⁴²⁾. Die Verbindung ist im kristallinen Zustand quadratisch planar gebaut, der Nickelafünfring ist planar und der Abstand zwischen Nickel und dem β -C-Atom beträgt 3.6 Å, d. h. eine Wechselwirkung zwischen dem β -H-Atom und dem Nickelatom ist nicht möglich. Gilt diese Geometrie auch für die mit **36a** und **36c** stabilisierten Systeme, so wird das Ausbleiben einer β -H-Eliminierung verständlich.

3.3 mit C₃- und C₄-verbrückten Diphosphanen

Im weiteren sollte versucht werden, das angestrebte Reaktionsverhalten durch Verlängern der Brücke zwischen den P-Atomen des Liganden auf 3 bzw. 4 C-Atome zu erreichen. Sollten sich die Chelate mit 6 – 7 Ringgliedern ausbilden, so könnte auf Grund der geringeren Chelatstabilität der Fall eintreten, daß eine der PR₂-Gruppen vom Nickelatom abdissoziiert, wobei der 16-Elektronen-Komplex in ein 14-Elektronen-System übergeht.

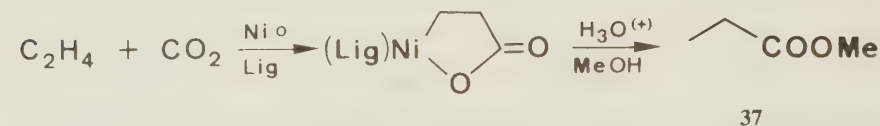


Schema 14

Aus den Versuchen mit den ethanoverbrückten Liganden **36a–c** läßt sich ableiten, daß nur dann, wenn alle vier Reste $n\text{-C}_6\text{H}_{11}$ -Gruppen sind, oder wenn zumindest aber eine PCy₂-Einheit vorliegt, die oxidative Kupplung erreicht wird. Aus diesem Grunde wurden auch die propano- (**46**, DCPD) und butano-verbrückten (**47**, DCPB) Chelatbildner mit R gleich Cyclohexyl eingesetzt.

In THF wurde **31** suspendiert, mit DCPD bzw. DCPB im Molverhältnis 1:1 versetzt und mit je 10 bar Ethen und CO₂ umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei einer Temperatur von 40 °C entstand mit beiden Liganden eine grüngelbe Suspension. Daraus konnte jeweils ein gelber Feststoff isoliert werden, dessen IR-Spektren die für Nickelacarbonylate typische Schwingungsbande bei 1630 cm⁻¹ aufwiesen (**48**). Die Elementaranalyse belegt das Nickel/Phosphor Verhältnis von 1:2.

Die Protonolyse der Komplexe **48a** mit dem Liganden DCPD und **48b** mit DCPB in Methanol/HCl lieferten 50 % bzw. 55 % an **37**.



$\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PCy}_2$ DCPD (46) Lig = 46

$\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PCy}_2$ DCPB (47) Lig = 47

Schema 15

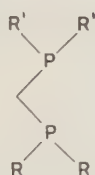
Beim Erhitzen sollte möglicherweise eine der beiden PR_2 -Reste abdissoziieren und die gewünschte β -H-Eliminierung eintreten. Mit diesem Ziel wurde der Komplex **48b** in THF suspendiert und unterschiedlich lange in einem Autoklaven bis auf 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung zeigte optisch keine Veränderungen. Die Aufarbeitung lieferte nur Protonsäuremethylester. Reaktionszeiten von 0,5, 1 bzw. 20 h führten immer zum gleichen Ergebnis. In allen Fällen konnte **37** in Ausbeuten von über 50 % gefunden werden. Hinweise auf die Bildung von Acrylsäure ergaben sich nicht.

Das Erweitern der Brücke im Liganden $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2$ von $n = 2$ auf $n = 3$ und 4 macht die Komplexe nicht reaktiver. Die Ursache hierfür liegt vermutlich wiederum in der Assoziation der Komplexmoleküle, so daß die zur Weiterreaktion notwendigen Koordinationsstellen blockiert sind. Ein Hinweis darauf ist auch hier die Schwerlöslichkeit der Verbindungen **48a** und **48b**.

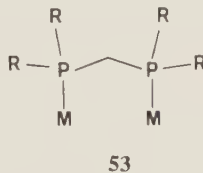
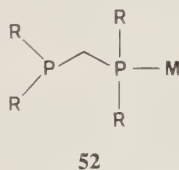
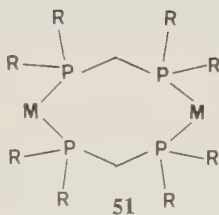
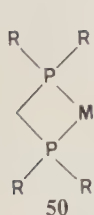
3.4 mit methanoverbrückten Diphosphanen

Im Sinne der Systematik waren Diphosphane mit einer CH_2 -Brücke in die Untersuchungen einzubeziehen, um möglicherweise mit diesen eine Reaktivitätssteigerung zu erreichen. Die methanoverbrückten Diphosphane (**49a–f**) haben in den letzten Jahren in steigendem Maße Verwendung als Ligand in der metallorganischen Chemie gefunden.

In der Literatur finden sich vier strukturell verschiedene Komplextypen mit Bis(diphenylphosphino)methan DPPM (**49a**) als Ligand (Schema 16).



R = R' = Ph	49a
R = R' = Cy	49b
R = R' = Me	49c
R = R' = ⁱ Pr	49d
R = R' = O ⁱ Pr	49e
R = Cy, R' = Ph	49f



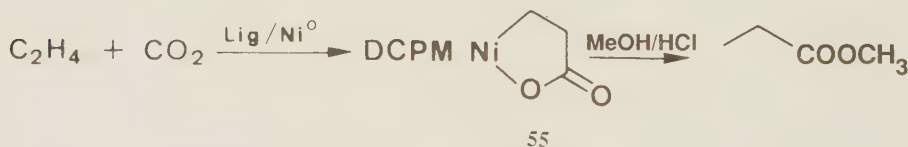
Schema 16

Als Vierring-Chelatbildner liefert DPPM Einkernkomplexe vom Typ **50**⁴³⁾, es kann aber auch Zweikernkomplexe ausbilden, wobei Achtringe mit zwei – auch unterschiedlichen – Metallen entstehen **51**⁴⁴⁾. Dieser Phosphantyp kann aber auch als einzähniger Ligand fungieren, wobei mit einem oder zwei Metallen Komplexe vom Typ **52**⁴⁵⁾ und **53**⁴⁶⁾ gebildet werden.

Diese unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der methanoverbrückten Liganden könnten auch im Zusammenhang mit der angestrebten C–C-Verknüpfung eine Rolle spielen.

Für die ersten Versuche wurde Bis(dicyclohexylphosphino)methan (DCPM) (**49b**) als Ligand verwendet. Als Nickel(0)-Startverbindung wurde der reaktive 16-Elektronen Komplex (CDT)Ni (**54**) in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ suspendiert, mit DCPM, CO_2 und Ethen versetzt – Molverhältnis **54/49b** 1/1, Ethen/ CO_2 20 bar/10 bar – und 2 Tage bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dabei entstand eine rotbraune Suspension, aus der nach Zugabe von Pentan ein gelbbrauner Feststoff isoliert wurde.

Das IR-Spektrum weist eine C=O Schwingungsbande bei 1620 cm^{-1} auf, die **55** zugeordnet werden kann. Zur weiteren Charakterisierung wurde **55** wie beschrieben mit methanolischer HCl umgesetzt. Bezogen auf **55** konnten 76 % Propionsäuremethylester nachgewiesen werden.



Weitere analytische Messungen sollten zur Charakterisierung des Oxanickelacyclopentanons herangezogen werden:

Das Massenspektrum von **55** zeigt keinen Molekülpeak, es treten nur die Fragmentionen von DCPM und CO_2 auf.

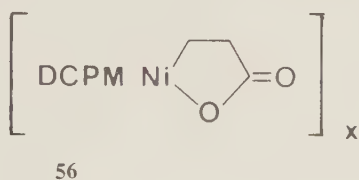
Laut Elementaranalyse liegen Nickel und Phosphor im Atomverhältnis von 1:2 vor, d.h. Bindungstyp **53** (Schema 16) scheidet aus. Eine Differenzierung zwischen den anderen Bindungsmöglichkeiten bereitet Schwierigkeiten:

Unter der Voraussetzung, daß Komplexe, die sich von **50**, **51** bzw. **52** (Schema 16) ableiten, quadratisch planar aufgebaut sind, sollte eine ^{31}P -NMR Messung Aufschluß über die Struktur geben. Für **51** wird ein AA' XX' – System erwartet, hingegen sollte sich beim Typ **52** ein anderes Aufspaltungsbild ergeben.

Das ^{31}P -NMR Spektrum von **55** zeigt, daß ein AX – System vorliegt. Dieser Befund spricht für Verbindungstyp **50**, schließt jedoch **51** und **52** nicht vollständig aus. Eine endgültige Absicherung durch eine ^{13}C -NMR Messung, wobei die Größe der C-P-Kopplungskonstanten Informationen geliefert hätte, konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht erzielt werden. Aus dem selben Grund ließen sich von **55** keine Kristalle erhalten, deren Qualität für eine Kristallstrukturanalyse ausgereicht hätte.

Ein ^1H -NMR Spektrum wurde erhalten, jedoch ließen sich die Signale nicht vollständig zuordnen, insbesondere die der Oxanickelafünfring-Protonen. Lediglich für die Protonen der dem Nickelatom benachbarten CH_2 -Gruppe ergibt sich der Verschiebungswert von $\delta = 0.55$ ppm.

Die für **55** bisher ermittelten analytischen Daten weisen auf das Vorliegen eines Nickelaufünfringsystems hin. Eine endgültige Differenzierung zwischen den alternativen Strukturen **50** – **52** – sowie möglichen Assoziaten – kann nicht getroffen werden. Vereinfachend wird der Oxanickelafünfring im folgenden gemäß **56** beschrieben.



Der methanoverbrückte Ligand DCPM vermittelt zwar eine Kupplung zwischen Ethen und CO_2 an Nickel(0), jedoch nicht besser als die bisher diskutierten Liganden.

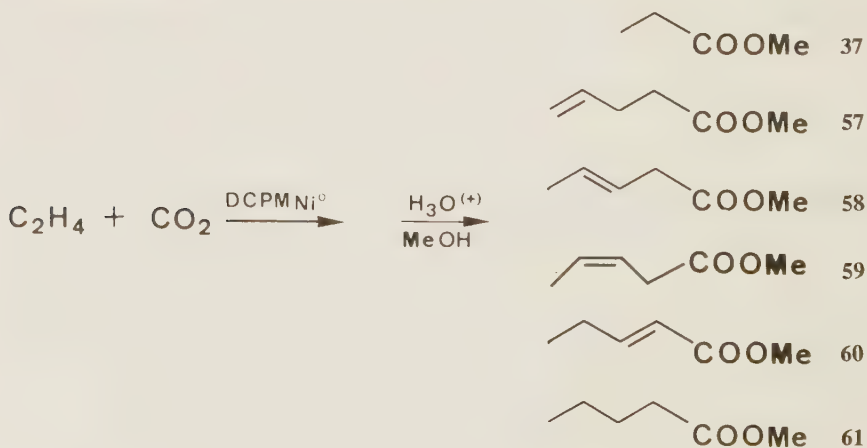
3.4.1 Reaktionsverhalten von **56**

Wie reagiert **56**? Lassen sich eine β -H-Eliminierung sowie Insertion in die Ni-C- σ -Bindung des Metallafünfringes erreichen?

Zunächst wurde **56** bei 30 °C hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde jedoch nicht aufgearbeitet, sondern direkt auf 70 °C erwärmt, um so die angestrebte β -H-Eliminierung zu erreichen. Überraschenderweise zeigte die Reaktionsmischung nicht mehr die rotbraune Farbe des Kupplungsproduktes **56**, sondern sie war signalgrün gefärbt.

Nach Veresterung mit MeOH/HCl und gaschromatographischer Analyse, zeigte sich, daß auch in diesem Fall keine Acrylsäure und nur geringe Mengen an Propionsäuremethylester gebildet wurden. Die GC/MS-Kopplung lieferte darüber hinaus Hinweise auf das Vorhandensein verschiedener C₅-Säuremethylester.

Die Quantifizierung ergab folgende Produktpalette: 36 % Propionsäuremethylester (**37**), 10 % 4-Pentensäuremethylester (**57**), 25 % (E)-3-Pentensäuremethylester (**58**), 9 % (Z)-3-Pentensäuremethylester (**59**) sowie in Spuren von 2 % 2-Pentensäuremethylester (**60**) und 5 % Pentansäuremethylester (**61**).



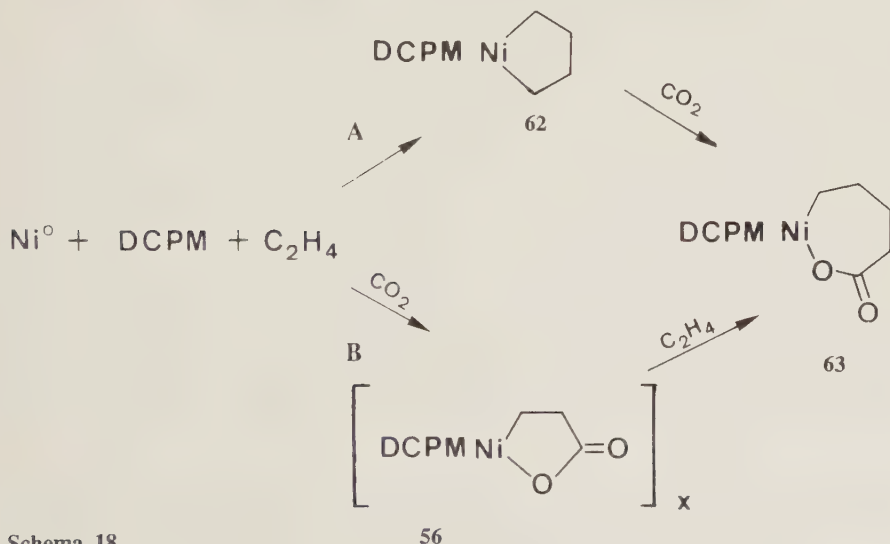
Schema 17

Die Bildung der C_5 - Säureester ist überraschend. Während der Ester der Propionsäure aus dem 1/1 Verknüpfungsprodukt von Ethen und CO_2 hervorgeht, entstehen die der C_5 - Säuren aus Ethen und CO_2 im Verhältnis 2:1. Interessant ist, daß neben n-Pentansäureester auch ungesättigte n- C_5 - Säureester gebildet werden.

3.4.1.1 Zum Mechanismus der C_5 - Säurenbildung

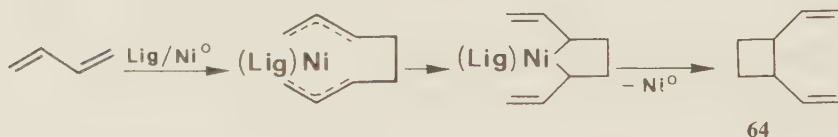
Als Bildungsmöglichkeit für diese Produkte können zwei verschiedene Wege formuliert werden (Schema 18).

Gemäß A wird zuerst aus zwei Moläquivalenten Ethen unter C-C-Verknüpfung der gesättigte Nickelacyclus (62) gebildet, der anschließend unter Insertion von CO_2 in eine der beiden Ni-C- σ -Bindungen zum Oxanickelacycloheptanon (63) weiterreagiert.



Schema 18

Metallacyclopentane wie **62** werden als Zwischenstufen bei diversen stöchiometrischen und katalytischen Prozessen diskutiert⁴⁷⁾. Unter anderem reagiert Butadien an Ligand/Nickel(0)-Komplexen so, daß zwei Butadien-Moleküle eine C₈-Kette ausbilden, die über die Zwischenstufe eines Metallacyclopentans und reduktive Eliminierung zum Divinylcyclobutan (**64**) führt⁴⁸⁾.



Schema 19

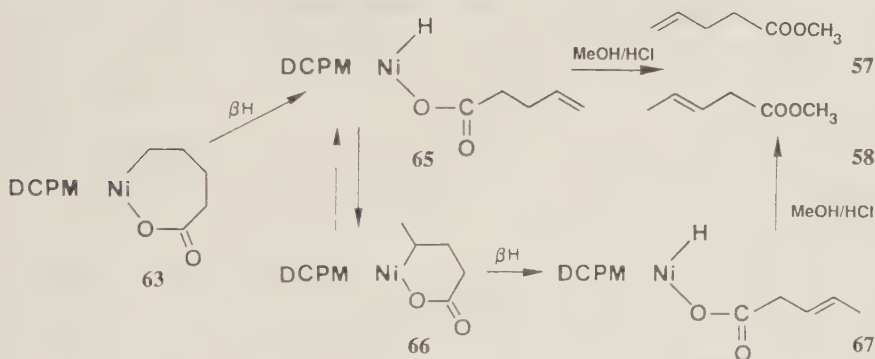
Grubbs et al. belegten, daß auch aus Ethen und Lig/Ni(0)-Systemen im Verlauf einer oxidativen Kupplung grundsätzlich Metallafünfringe entstehen können⁴⁹⁾. Für diese Kupplungsreaktionen wurden Phosphanliganden wie TCP und TPP verwendet.

In Anlehnung daran wurde geprüft, ob auch der DCPM-Ligand die C-C-Verknüpfung an Nickel(0) zum Nickelacyclopentan **62** gemäß A einleiten kann. Die Versuche zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist.

Als zweite Alternative, um zur Zwischenstufe **63** zu gelangen, bietet sich die Reaktionsfolge B an. Hierbei erfolgt zunächst die 1/1 Verknüpfung von Ethen mit CO₂ zum Oxanickelacyclopentanon **56**. Die anschließende Insertion von weiterem Ethen in die Ni-C-σ-Bindung führt nun zum Oxanickelasiebenring **63**, aus dem durch Protonolyse und Veresterung der gesättigte unverzweigte Carbonsäureester **61** freigesetzt werden kann.

63 stellt andererseits die Vorstufe für die ungesättigten C₅ - Säureester dar. So führt die β-H-Eliminierung zur Nickelhydrid-Spezies **65**, aus der der 4-Pentensäureester (**57**) entsteht.

Während sich die Bildung des 4-Pentensäureesters zwangsläufig aus **65** ableitet, ist die Entstehung der 3- bzw. 2-Pentensäureester (**58**) und (**60**) auf verschiedene Weise zu deuten. Da **58** thermodynamisch gegenüber **57** bevorzugt ist, könnte die Isomerisierung im Zuge der protonolytischen Aufarbeitung erfolgen. Dies wurde jedoch durch Kontrollversuche ausgeschlossen.



Schema 20

Wahrscheinlich erfolgt die Bildung von **58** auf folgendem Wege. Der durch β -H-Eliminierung aus **63** zunächst entstehende Hydridokomplex **65** unterliegt einer intramolekularen Cyclisierung zum thermodynamisch begünstigten Nickela-Sechsring vom Typ **66**. Eine nun eintretende erneute β -H-Eliminierung liefert **67**, woraus **58** und **59** entstehen⁵⁰⁾. Für den Reaktionsweg gemäß $63 \rightarrow 65 \rightarrow 66 \rightarrow 67 \rightarrow 58 - 60$ spricht der Befund, daß bei Umsetzung von 4-Pentensäure mit (DCPM)Ni(0) und anschließender veresternder Protonolyse ebenfalls die Derivate der verschiedenen ungesättigten n-C₅-Säuren **58** - **60** gebildet werden.

Sollte die Reaktionsfolge tatsächlich gemäß B verlaufen, so müßte durch Einwirkung von weiterem Ethen auf isoliertes **56** bei erhöhter Temperatur zunächst Insertion, danach β -H-Eliminierung, intramolekulare Readdition und erneute β -H-Eliminierung eintreten, was

ebenfalls zu den vorgenannten Produkten führen müßte.

Komplex **56** wurde in THF suspendiert, in einem Autoklaven mit 20 bar Ethen versetzt und 12 h auf 70 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wies wiederum eine signalgrüne Farbe auf, d. h. die entsprechenden Folgereaktionen waren offenbar eingetreten. Die Aufarbeitung lieferte C₅ – Säureester, jedoch in Ausbeuten, die erheblich unter denen lagen, die bei der vorstehend aufgeführten Eintopfreaktion erzielt wurden. Bezogen auf **56** fielen 7 % Propionsäuremethylester und als Summe 26 % C₅ – Säuremethylester an.

Dieses Ergebnis bestätigt, daß es möglich ist, Ethen in die Ni–C–σ–Bindung des Oxanickelacyclopentanons **56** zu insertieren, was bedeutet, daß dem Reaktionsweg B gegenüber A der Vorzug zu geben ist.

Die recht geringe Ausbeute an Pentensäureester bei der Umsetzung des isolierten Komplexes **56** mit Ethen war enttäuschend, wird aber verständlich, wenn die schon von Schaefer beobachtete Reversibilität der Kupplungsreaktion in die Betrachtung einbezogen wird.



Lig = DCPE

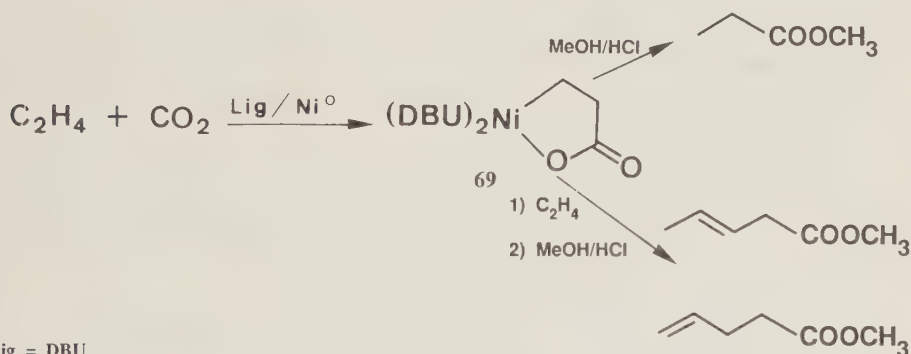
Schema 21

Der aus Ethen und CO₂ am DCPE/Ni(0)–System entstehende Nickelakomplex reagiert bei Zugabe von 1–Hexen unter Freisetzung von Ethen²⁸⁾. Entsprechend findet auch bei Umsetzung von gesättigten Oxanickelacyclen vom Typ **26** mit Alkinen eine Verdrängung des Alkens statt. Es ist sogar möglich, aus **27** mit DCPE das als Carboxylat vorliegende CO₂ unter Rückbildung eines Nickel–Olefin–Komplexes abzuspalten²⁸⁾.

Liegt diese Reversibilität auch bei **56** vor, so sollten die Ausbeuten an C₅ – Säureestern zunehmen, wenn die Gleichgewichtsverschiebung durch Zugabe von Ethen und CO₂ beeinflußt wird.

Läßt man auf **56** 20 bar Ethen und gleichzeitig 5 bar CO₂ einwirken, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 20 % **37** und 64 % an Pentensäureestern, d. h. die Erwartungen werden voll bestätigt.

Unabhängig von diesen Arbeiten fanden etwa gleichzeitig Hoberg und Peres in dem bicyclischen Amidin 1.8 Diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-en (DBU) (**68**) ein neuartiges Ligandensystem, das die Verknüpfung von Ethen und CO₂ am Lig/Ni(0)-System zum Oxanickelacyclopentanon **69** induziert, dieses geht Folgereaktionen ein und liefert ebenfalls Pentensäureester⁵¹⁾.



Lig = DBU

Schema 22

Die β-H-Eliminierung tritt offenbar jeweils dann ein, wenn durch Insertion von Ethen der Metallafünfring zum Siebenring aufgeweitet wird und damit ein Molekül mit nicht planaren Konformationen ausgebildet werden kann⁴²⁾.

Damit existieren zwei Ligandensysteme DCPM und DBU, mit denen Derivate von n-Pentensäuren an Nickel(0) zugänglich sind. Obschon die Herstellung der C₅ - Säureester nur in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge möglich ist, stellt sie doch eine neuartige Basisreaktion der metallorganischen Chemie dar. Grundsätzlich sollte es jedoch möglich sein,

solche Reaktionen auch katalytisch zu gestalten. Für das Verfolgen dieses Ziels erscheint der methanoverbrückte DCPM-Ligand günstiger als DBU, denn die C–N–Doppelbindung in DBU kann selbst intramolekular unter Ni–H–Addition reagieren und damit eine reduktive Eliminierung der Pentensäuren verhindern. DCPM ist in diesem Sinne unschädlich.

3.4.2 Variation der Phosphanreste R und R' in 49

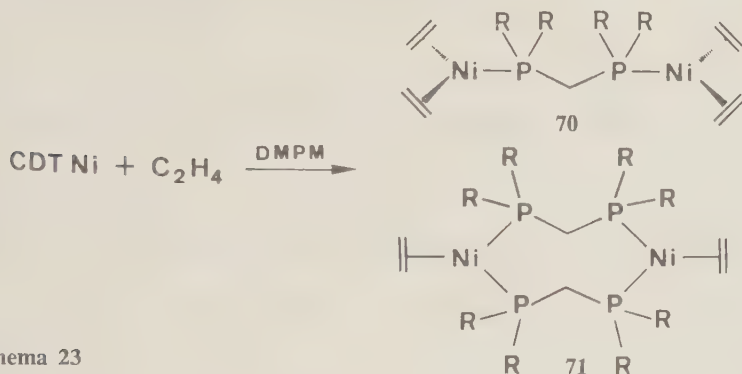
Im weiteren Verlauf erschien es sinnvoll das methanoverbrückte Diphosphan-System bezüglich seiner Substituenten zu variieren, um möglicherweise doch Aufschluß über die zur Kupplung und Weiterreaktion notwendigen sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden zu erhalten.

Getestet wurden die Liganden **49a, c – e** mit jeweils vier gleichen Resten R (Phenyl, Methyl, ⁱPropyl und ⁱPropoxy); außerdem wurde auch der Ligand **49f** eingesetzt, in dem die beiden Phosphorzentren unterschiedliche Substituenten tragen.

Experimentell wurde in gleicher Weise wie bereits beschrieben vorgegangen.

Zunächst wurde DPPM (**49a**) eingesetzt. Überraschenderweise trat jedoch in Gegenwart dieses Liganden keine Kupplung zwischen Ethen und CO₂ am Nickel(0) ein, sondern eine reduktive Disproportionierung von CO₂ zu CO₃^{2–} in Form von (DPPM)NiCO₃ und (Lig)_xNi(CO)_y. Das Produkt liefert im IR-Spektrum starke C=O Schwingungsbanden im Bereich von 1370 und 1550 cm^{–1}, was auf das Vorhandensein von Carbonat schließen läßt. Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur von (–)20 – (+)80 °C und den Lösungsmitteln THF, Et₂O, Toluol und Pentan) diese unerwünschte Reaktion zu unterdrücken, mißlangen. Lediglich eine Verringerung der reduktiven Disproportionierung ließ sich durch Umsetzung in unpolaren Solventien erreichen. DPPM ist somit kein geeigneter Ligand, um Kupplungsreaktionen an Nickel(0) zu induzieren, ob dies auf sterische oder elektronische Effkte zurückzuführen ist, kann vorläufig nicht geklärt werden.

Erfolgsversprechender erschien der Einsatz von DMPM (**49c**) mit R gleich Methyl, zumal Pörschke et al. die Ethen-Komplexe $(\text{DMPM})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (**70**) bzw. $(\text{DMPM})_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**71**) herstellen konnten⁵²⁾.



Schema 23

Aber wiederum ergaben sich keine Hinweise auf ein Verknüpfungsprodukt, jedoch induziert dieses Ligand/Nickel-System keine Disproportionierung von CO_2 .

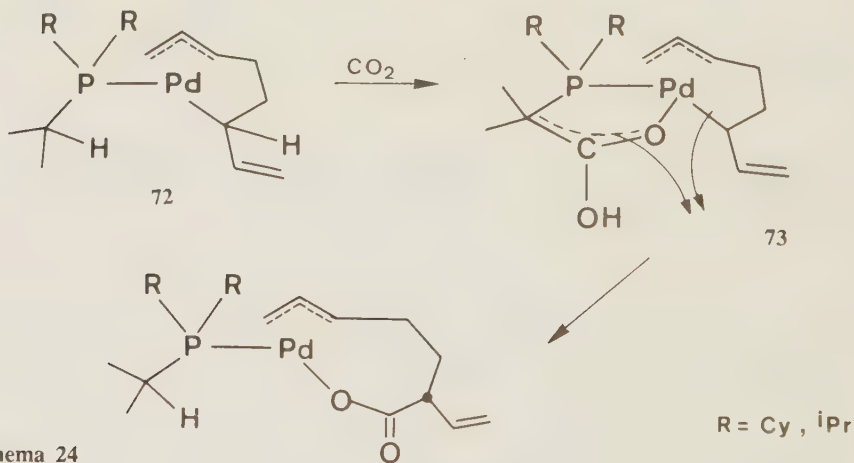
Ein positives Ergebnis stellte sich ein, wenn als Ligand **49d** mit R gleich ^iPr eingesetzt wurde. Bei 30 °C tritt die Kupplungsreaktion ein, und die Aufarbeitung liefert in guten Ausbeuten Propionsäuremethylester. Wird die Umsetzung jedoch bei 60 °C durchgeführt, so entstehen nur noch 30 % Propionsäureester und ca. 55 % an Pentensäureestern. Aber auch hier läßt sich wiederum keine Acrylsäure nachweisen.

Auch der symmetrisch substituierte Ligand **49e** mit R gleich O^iPr induzierte an $\text{Ni}(0)$ ebenso wenig eine C–C-Verknüpfung wie das unsymmetrisch substituierte methanoverbrückte Diphosphan $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ (**49f**).

Vergleicht man die verwendeten Liganden, so zeigt sich, daß sich nur Kupplungsprodukte ergeben bei R gleich Cyclohexyl bzw. $^i\text{Propyl}$ (**49b**, **49d**). Daraus kann man schließen, daß

die Kupplung immer dann induziert wird, wenn die Substituenten am Phosphor sterisch anspruchsvoll und die Liganden stark basisch sind³⁴⁾. Als gemeinsames Merkmal haben diese Liganden im Gegensatz zu R = Methyl in α -Position zum Phosphor eine tertiäre C–H-Bindung.

Der Einfluß dieser Gruppierung wurde schon bei CO_2 -Reaktionen an Palladium-Komplexen vom Typ **72** diskutiert^{53–54)}. Die Autoren vermuten, daß im ersten Schritt CO_2 durch Insertion in eine $\text{C}_{\text{tert.}}$ -H-Bindung des Phosphans unter Ausbildung eines Fünfringes zu **73** voraktiviert und danach erst auf das zu verknüpfende Substrat übertragen wird.



Schema 24

Ob sich dieser Einfluß auch bei den dialkylierten methanoverbrückten Diphosphanen bemerkbar macht, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Jedenfalls ist die Ähnlichkeit der Struktur gegeben.

4 Versuche zur Optimierung der n-Pentensäurebildung

4.1 Einfluß des Ligand/Nickel(0)-Verhältnisses

Bei den bisher geschilderten Versuchen betrug das DCPM/Nickel-Verhältnis immer 1/1, wobei auch wahlweise das Oxanickelafünfring-Intermediat abgefangen werden konnte.

Daher wurden nun die Ligand/Metall-Molverhältnisse verändert und gleichzeitig der Einfluß der Reaktionstemperaturen von 30 und 60 °C untersucht. Die dabei erhaltenen Ausbeuten an Carbonsäureestern sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, sie sind auf Nickel(0) bezogen.

Lig/Ni(0)	T	C ₃ - Säure- methylester	Σ C ₅ - Säure- methylester
(Molverhältnis)	[°C]	[%]	[%]
1/1	60	23	64
2/1	60	19	50
3/1	60	17	56
0.5/1	60	20	50
0.25/1	60	12	18
1/1	30	76	–
2/1	30	72	–
3/1	30	68	–
0.5/1	30	35	–

Tabelle 2 Umsetzungen von Ethen und CO₂ an DCPM/Nickel(0)

Aus Tabelle 2 folgt:

- a) In keinem Fall gelingt es, die Reaktion in eine Katalyse umzuwandeln.
- b) Für die Molverhältnisse von 1/1 bzw. 1/2 und höher ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Sowohl bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C als auch bei 60 °C bilden sich die Produkte in nahezu gleich guten Ausbeuten.
- c) Bei einem Ligand/Nickel(0)-Verhältnis von 0.5/1 beobachtet man jedoch Abweichungen. Während die Ausbeute an C₅ – Säureestern bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C in etwa der Ausbeute entspricht, die bei einem Verhältnis von 1/1 sich ergibt, bildet sich bei 30 °C Propionsäureester in erheblich geringerer Menge.

Die Stabilisierung des Oxanickelacyclopentanons **56** läßt sich vermutlich nur mit einem Ligand/Nickel(0)-Verhältnis von mindestens 1/1, also mit zwei Phosphoratomen pro Nickel, d. h. als 16-Elektronen-Komplex, erreichen. Dagegen beobachtet man die Bildung von Derivaten der C₅ – Säuren schon bei einer Stöchiometrie von 0.5/1 und höher.

4.2 Variation der Reaktionsbedingungen

Im weiteren sollte der Einfluß der Reaktionsdauer, der Temperatur, des Ethen-Druckes und des Lösungsmittels untersucht werden. Folgende Standard-Test-Reaktion wurde gewählt: (COD)₂Ni wurde mit DCPM (Molverhältnis 1/0.5) bei –78 °C im entsprechenden Lösungsmittel gemischt, mit 10 bar CO₂ und 20 bar Ethen versetzt, auf die jeweilige Temperatur gebracht und entsprechend der Laufzeit erwärmt. Ziel dieser Bemühungen sollte es sein, die Bildung an Propionsäureester (**37**) zu verringern und die Ausbeuten an C₅ – Säureestern zu optimieren.

4.2.1 Reaktionsdauer

Um zu erkennen, welchen Einfluß die Reaktionsdauer auf die Kupplungsreaktion hat, wurden die Umsetzungen in THF bei 60 °C durchgeführt und die Reaktionszeiten gemäß Tabelle 3 variiert. Die erhaltenen Säuren (Propionsäure, Pentansäure und die verschiedenen Pentensäuren) wurden als Methylester charakterisiert.

Reaktionszeit	37	61	57	58 + 59	60	ΣC_5 – Säure- ester
[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
10	15	4	4	40	7	55
30	13	5	16	59	6	86
40	12	–	19	61	7	87
60	15	3	14	55	7	79
110	15	–	4	54	2	60

Tabelle 3 *Einfluß der Reaktionsdauer auf die Bildung der Säurederivate
[%] bezogen auf eingesetzte Nickelverbindung*

Aus Tabelle 3 folgt:

- Trotz verschiedener Reaktionszeiten bleibt der Anteil an Propionsäuremethylester (37) annähernd konstant.
- Auch die Bildung des Pentansäuremethylesters (61) bleibt im Rahmen der Fehlergrenze unverändert.
- Der Einfluß der Reaktionsdauer auf die Lage der Doppelbindung im Produkt ist gering. Nach einer Anfangslaufzeit bleiben die Verhältnisse zwischen den isomeren Pentensäuren relativ konstant.

- d) Die Summe der Carbonsäuremethylester steigt nicht über 100 % bezogen auf eingesetztes Nickel(0), d. h. eine Katalyse tritt nicht ein.

4.2.2 Temperatur

In Abschnitt 3.4 wurde schon erläutert, daß bei einer Temperatur von 30 °C eine Kupplung von Ethen und CO₂ an Ligand/Nickel(0) stattfindet und daß die Folgereaktionen wie Insertion und β-H-Eliminierung jedoch erst bei 60 °C eintreten.

Es sollte nun getestet werden, welche Auswirkungen die Variation der Temperatur auf die Produktverteilung hat. Dazu wurden die Versuche in THF mit einem Ligand/Nickel-Verhältnis von 1/0.5 und einer Laufzeit von 30 h durchgeführt. In Tabelle 4 sind die Ausbeuten an Propion- und C₅ - Säureestern zusammengefaßt.

Temperatur [°C]	37 [%]	Σ 57–61 [%]
25*	–	–
30*	76	1
40	33	14
50	21	56
60	12	87
70	11	53
* Ligand/Nickel(0) 1/1		

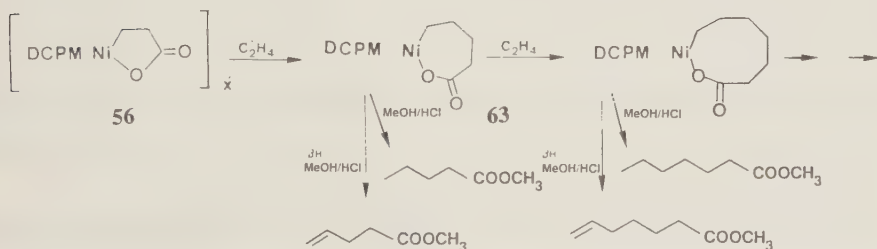
Tabelle 4 *Einfluß der Temperatur auf die Carbonsäurebildung
[%] bezogen auf eingesetzte Nickelverbindung*

Zunächst ist zu bemerken, daß selbst bei 25 °C und einer Laufzeit von 4 Tagen keine Kupplung eintritt, weder Propion- noch C₅ - Säureester werden gebildet. Für die Verknüpfung ist offensichtlich eine Mindesttemperatur von 30 °C erforderlich.

Eine weitere Temperatursteigerung bewirkt, daß die Ausbeuten an C₃ - Säure ab- und die Summe der Pentensäureester zunimmt. Ein optimaler Reaktionsverlauf stellt sich bei 60 °C ein. Bei höheren Temperaturen nimmt die Ausbeute an Carbonsäureestern wieder ab, was vermutlich auf der Reversibilität der 1/1 Kupplungsprodukte beruht.

4.2.3 Ethen-Druck

Die Bildung der C₅- Carbonsäurederivate basiert auf der Insertion von Ethen in die Ni-C-σ-Bindung des Kupplungsproduktes **56**, wobei der Oxanickelafünfring wie bereits beschrieben in einen Oxanickelasiebenring **63** übergeht. Im Zuge einer β-H-Eliminierung liefert **63** die Nickelhydridspezies **65**, aus der die Derivate der ungesättigten C₅-Carbonsäuren hervorgehen.



Der Nickelasiebenring **63** weist ebenfalls eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung auf, in die sich prinzipiell noch weiteres Ethen einschieben lassen sollte, wobei dann Oxanickelaringe mit 9, 11, 13 ... Ringgliedern anfallen sollten. Durch β -H-Eliminierung und/oder veresternde Protonolyse würden dann ungesättigte und/oder gesättigte C_7 -, C_9 - bzw. C_{11} - Carbonsäureester entstehen. Produkte dieser Art wurden bei der Umsetzung mit 20 bar Ethen bisher noch nicht gefunden.

Zur Überprüfung, ob eine weitere "Aufbaureaktion" möglich ist, wurde eine entsprechende Reaktionsmischung bei 100 bar Ethen und bei 60 °C 2 d erwärmt.

Die Aufarbeitung (Veresterung mit methanolischer HCl) lieferte keine Hinweise auf die Entstehung gesättigter oder ungesättigter C_7 - bzw. längerkettiger Carbonsäureester. Es wurden lediglich die auch bei geringem Ethendruck zugänglichen verschiedenen isomeren Pentensäureester gefunden.

Aus diesem Ergebnis ist eindeutig zu folgern, daß offensichtlich die β -H-Eliminierung am Nickelasiebenring **63** schneller verläuft als die Insertion von weiterem Ethen und der damit verbundenen Ringaufweitung zu den Oxanickela -9-, -11- bzw. -13-Ring-Komplexen.

4.2.4 Lösungsmittel

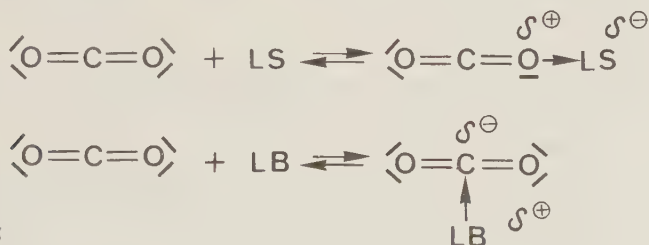
Geprüft wurden bei einem Lig/Ni(0)-Verhältnis von 0.5/1, 60 °C und einer Reaktionsdauer von 2 Tagen neben THF: Toluol, Et_2O und Pentan. In den unpolaren Lösungsmitteln wurde anstelle von $(COD)_2Ni$ (CDT)Ni als Nickel(0)-Startkomplex eingesetzt.

Die Ergebnisse, die nicht weiter aufgelistet werden, belegen, daß das Lösungsmittel nur geringen Einfluß hat. In dem Reaktionsmedium THF lassen sich die besten Ergebnisse erzielen, Propionsäuremethylester bildet sich mit einer Ausbeute von 20 ± 5 % und Pentensäuremethylester mit 75 ± 10 %.

4.3 Weitere Versuche zur Ausbeutesteigerung

Da bisher nur wenige Liganden die Kupplungsreaktionen von CO_2 und Ethen an Nickel(0) induzieren, sollte nun versucht werden, durch Zusatz von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen eine größere Reaktivität von CO_2 zu erlangen.

Lewis-Säuren können als Elektronenakzeptoren mit den beiden freien Elektronenpaaren am Sauerstoff eine Elektronen-Donor-Akzeptor Bindung eingehen, Lewis-Basen dagegen sollten aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen C und O am zentralen Kohlenstoffatom des CO_2 angreifen können.

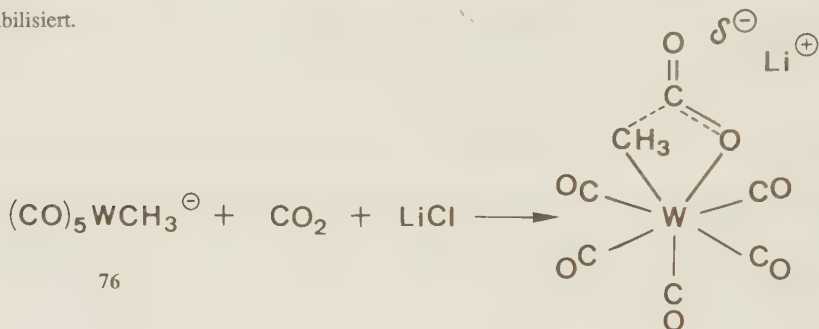


Schema 25

Als Lewis-Säuren wurden Lithiumhalogenide und Trialkylborane verwendet und als Basen Amine. Getestet wurden diese Agenzien unter den Bedingungen, die sich aus den vorstehenden Versuchen als optimal ableiteten. $(\text{COD})_2\text{Ni}$ bzw. $(\text{CDT})\text{Ni}$ wurde mit DCPM (Molverhältnis 1/0.5), Ethen und CO_2 20 bar/10 bar und einer Reaktionszeit von 2 Tagen bei 60 °C umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, bei Einsatz der Lewis-Basen jedoch Toluol.

Zunächst wurde der Einfluß von LiCl (74) und LiBr (75) getestet. Die Ergebnisse von Darensbourg et al. belegen, daß die Insertionsbereitschaft von CO_2 in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen durch Zusatz von Lithiumhalogeniden gesteigert werden kann⁵⁵⁾.

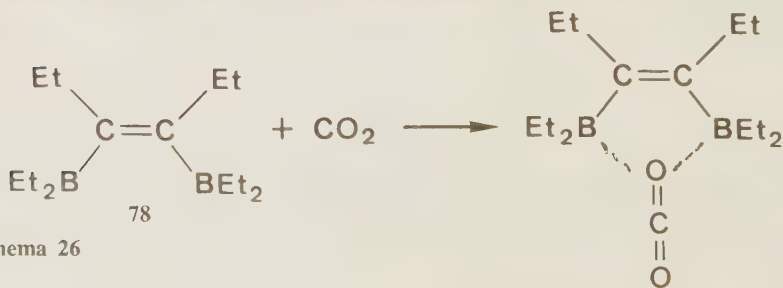
So konnten die Autoren zeigen, daß bei Anwesenheit von **74** die Insertionsrate von CO_2 in die Wolfram–Methyl– σ –Bindung des Komplexes **76** (Molverhältnis **74/31** 1/1) steigt. Ganz offensichtlich wird die Insertion von CO_2 erleichtert, da Li^+ das Acetato–system stabilisiert.



Für die hier anstehende Kupplungsreaktion hatte weder der Zusatz von LiCl noch LiBr einen Einfluß.

In gleicher Weise ist es auch nicht möglich durch Zusatz von LiCl zu **56** eine weitere Insertion von CO_2 in die vorliegende Ni – C – σ –Bindung zu erreichen; es ergaben sich keine Hinweise auf Derivate von Dicarbonsäuren.

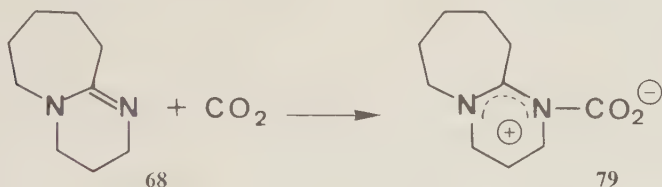
Außer den Lithiumhalogeniden wurden noch andere Lewis–Säuren wie Tri–*n*–Propylboran (**77**) und das chelatbildende Diboran **78** (Schema 26) getestet. Beide bewirken keine Reaktivitätssteigerung; es entsteht nur Propionsäuremethylester in Ausbeuten von ca. 20 %.



Schema 26

Auf den Einsatz der Aluminiumalkyle wurde verzichtet, da CO_2 mit Al–C-Bindungen reagiert.

Aus der Gruppe der Lewis-Basen wurden die Amine NEt_3 und 4-(Dimethylamino)pyridin den Standardansätzen zugesetzt. Bekannt war einerseits, daß CO_2 mit der starken Base DBU (68) einen Komplex vom Typ 79 bildet⁵⁶⁾, und andererseits, daß DBU in Kombination mit Nickel(0), Ethen und CO_2 Kupplungs- und Folgereaktionen bewirkt⁴²⁾.



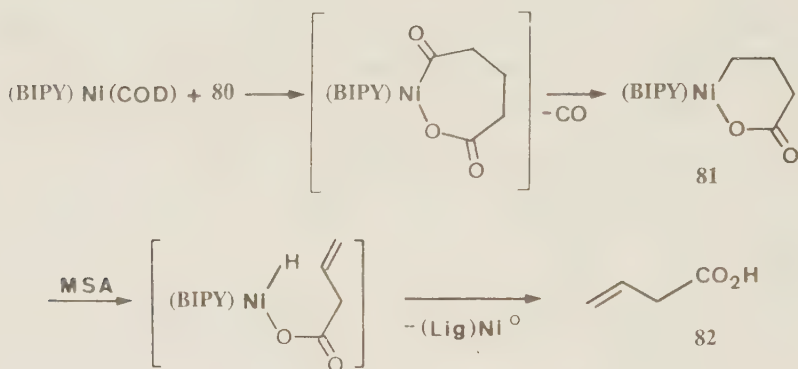
NEt_3 scheint jedoch keinen Einfluß zu haben. Die Reaktion liefert gleich gute Ausbeuten wie ohne Zusatz von Amin.

Eine deutliche Änderung ergab sich allerdings, wenn das stark basische Amin 4-(Dimethylamino)pyridin eingesetzt wurde. Während ohne Amin fast 100 % an Carbonsäureestern gebildet werden, sinkt die Gesamtausbeute mit Aminen auf etwa 30 %, und der Anteil an C_5 – Säureestern vermindert sich von 75 % auf 9 %.

Diese Versuche zeigen, daß weder ein Zusatz von Lewis-Säuren noch –Basen eine Reaktivitätssteigerung bewirkt.

Die Bildung der ungesättigten C_5 – Säureester wurde bereits an Hand von Schema 20 diskutiert. Eine katalytische Reaktionsfolge ließe sich nur realisieren, wenn die Hydridkomplexe 65 bzw. 67 im Sinne einer reduktiven Eliminierung eine Carbonsäure abspalten würden, und dabei das Nickel(II) in Nickel(0) überginge, so daß ein neuer Cyclus mit einer oxidativen Addition beginnen könnte.

Diese reduktive Eliminierung läßt sich offenbar dann erreichen, wenn sie durch Liganden mit ausgeprägtem Retro-Dativ-Anteil unterstützt wird, wie das folgende Beispiel zeigt:



Schema 27

In diesem Sinne gelang Yamamoto et al. durch Zusatz von MSA zu dem aus Glutarsäureanhydrid (**80**) und $(\text{BIPY})\text{Ni}(\text{COD})$ unter CO – Abspaltung entstandenen cyclischen Nickelacarbonylat **81** eine reduktive Eliminierung von 3-Butensäure (**82**) (Schema 27)⁵⁷.

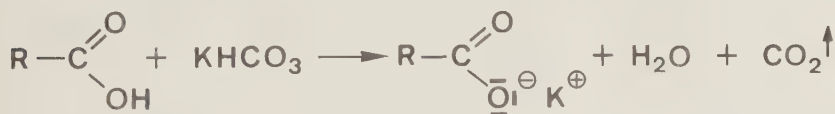
Schaefer und Hoberg fanden ebenfalls, daß unter dem Einfluß von MSA aus dem C-C-Kupplungsprodukt von 1,3-Piperylen und CO_2 die Sorbinsäure reduktiv abgespalten wird²⁹. (vgl. Seite 12)

Wird jedoch bei der Umsetzung von Ethen und CO_2 mit DCPM/Nickel(0) MSA zugesetzt, so steigt weder die Gesamtausbeute an C_5 – Säuren noch der Anteil an Pentan- bzw. n-Pentensäuren. MSA fördert offenbar die reduktive Eliminierung in diesem Fall nicht. Ohne Protonolyse lassen sich keine Carbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch abtrennen.

In gleicher Weise ist es nicht möglich, an dem DCPM-stabilisierten Oxanickelafünfring vom Typ **56** durch Zugabe von MSA die Bildung der Acrylsäure zu erzwingen.

Selbst wenn es möglich wäre, die Ablösung der ungesättigten Carbonsäuren unter Regenerierung eines Nickel(0)-Komplexes zu erzielen, so ist damit zu rechnen, daß bei steigender Konzentration an Säure wieder eine Rückreaktion im Sinne einer oxidativen Addition eintritt. Dies läßt sich dadurch belegen, daß die Kupplungsreaktion von Ethen und CO_2 an DCPM/Ni in Gegenwart von C_5 -Säuren unterbleibt; analytisch findet man anschließend nur die eingesetzte Menge an C_5 - Säure.

Im weiteren Verlauf sollte daher versucht werden, diese Rückaddition zu unterdrücken und durch Zusatz von KHCO_3 (83) die freien Carbonsäuren in Form von Alkalisalzen abzufangen. Außerdem wurde MeOH zugesetzt, in der Hoffnung, daß sich in Gegenwart von Nickel evtl. eine Veresterung der Carbonsäuren durchführen läßt. Da beide Reaktionen unter Bildung von H_2O verlaufen würden, war zu prüfen, ob Wasser die Kupplungsreaktion stört, was, wie sich bemerkenswerterweise herausstellte, nicht der Fall ist.

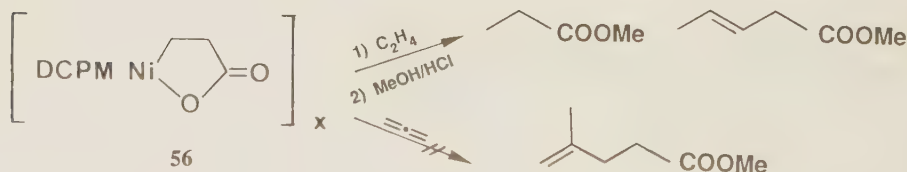


Versuche in Gegenwart von KHCO_3 und MeOH führten dennoch nicht zum Erfolg. Während bei Zusatz von KHCO_3 die Gesamtausbeute an C_3 - und C_5 - Säureestern von 95 % auf 45 % sinkt, bleibt der Anteil an Propionsäureester mit 37 % annähernd konstant. Die Bildung von Derivaten der Propion- bzw. C_5 - Säuren unterbleibt dagegen in Gegenwart von MeOH vollständig.

5 Reaktionsverhalten von 56 gegenüber C-C-Mehrfachbindungssystemen

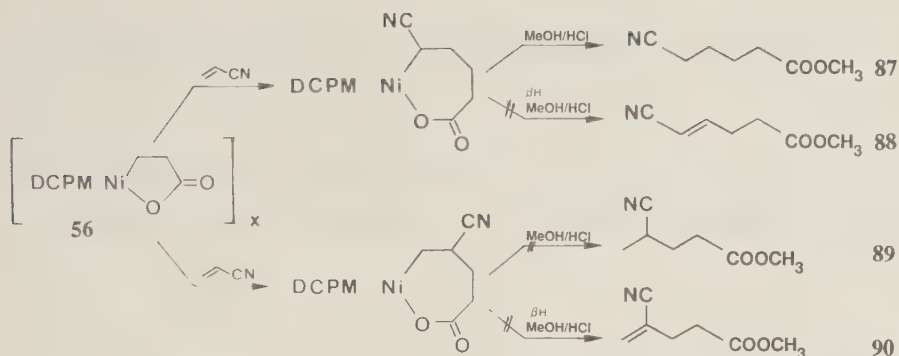
Nachdem gezeigt werden konnte, daß **56** mit weiterem Ethen Folgereaktionen eingehen kann, sollten nun andere C-C-Doppelbindungssysteme eingesetzt werden. Es wurden zuerst Allen (**85**) und Acrylnitril (**86**) gewählt.

Der Nickelakomplex **56** wurde im Autoklaven in THF mit Allen (Molverhältnis 1/10) 30 h auf 60 °C erwärmt. Nach üblicher Veresterung der Reaktionsmischung ergab die gaschromatographische Analyse keine Hinweise auf die erwarteten C₆ - Säuremethylester. Gefunden wurden C₃- Säuremethylester und in Spuren auch C₅ - Säureester. Die Bildung der Pentensäureester wird verständlich, wenn die schon in Kapitel 3.4.1.1 erläuterte Reversibilität aufgrund der thermischen Instabilität der Kupplungsprodukte berücksichtigt wird.



Schema 28

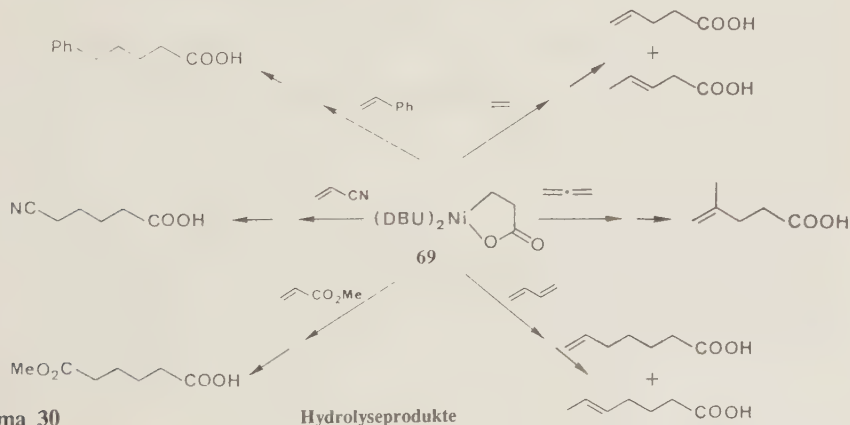
Allen reagiert nicht wohl aber Acrylnitril. Von den zu erwartenden vier Estern **87** – **90** wird aber nur **87** in Ausbeuten von 28 % gefunden. Dies belegt, daß nur eine Insertion von Acrylnitril und keine β-H-Eliminierung, die zu ungesättigten Carbonsäureestern führen würde, stattfindet.



Schema 29

Andere C-C-Doppelbindungssubstrate wie Styrol, 1,3-Butadien und Acrylsäuremethylester reagieren nicht mit der Ni-C- σ -Bindung des Nickelacyclen **56**. Jedoch ist es möglich, diese Substrate in die M-C-Bindung des mit DBU-stabilisierten Oxanickelacyclen **69** einzuschieben, woran sich bei einigen Verbindungen sogar eine β -H-Eliminierung anschließt (Schema 30)⁴²⁾.

Aus den Ergebnissen folgt, daß DCPM und DBU bezüglich der ersten C-C-Verknüpfung zwei fast gleichwertige Liganden sind, aber erhebliche Unterschiede bei der Weiterreaktion mit C-C-Doppelbindungssystemen aufweisen.



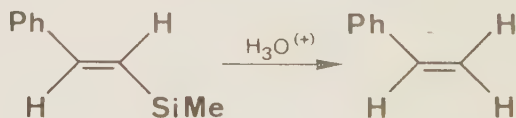
Schema 30

6 C–C-Kupplungs- und Folgereaktionen unter Verwendung monosubstituierter Alkene

Weitere Versuche sollten zeigen, ob monosubstituierte Alkene eine Kupplungsreaktion eingehen, wobei möglicherweise elektronische und sterische Faktoren erkennbar werden sollten.

6.1 mit Vinylsilanen

Insbesondere sollte hierbei der Einfluß von Silylgruppen auf die Reaktivität der C–C-Doppelbindung untersucht werden. Getestet wurden die Vinylsilane: Vinyltrimethylsilan (**91**), Vinylethoxydimethylsilan (**92**), Vinyltriethoxysilan (**93**) und Tetravinylsilan (**94**). Da die protonolytische Aufarbeitung zur Abspaltung der Silylreste führt, brauchte die Analytik zur Charakterisierung der anfallenden Carbonsäuren nicht verändert werden⁵⁸). Die Reaktionsprodukte wurden auch hier mit MeOH/HCl in die entsprechenden Ester überführt und gaschromatographisch nachgewiesen.



Die ersten Versuche konzentrierten sich auf den Einsatz von **91**. Dabei stellte sich zwangsläufig die Frage, ob die Einführung des Trimethylsilylrestes für die Nickel-induzierte Kupplung eine Aktivierung oder Passivierung der C–C-Doppelbindung im Vergleich zum Ethen bewirkt.

Bekannt ist, daß Alkyl-Substituenten an einer C-C-Doppelbindung häufig die Reaktivität verringern. Ethen läßt sich z. B. leichter polymerisieren als Propen. Hiermit in Übereinstimmung kuppelt Propen mit CO₂ am DCPE/Nickel(0)-System erheblich schlechter als Ethen²⁸⁾, an den DBU- bzw. DCPM-modifizierten Nickelkomplexen gar nicht. Dies ist zum Teil auf den sterischen und elektronischen Einfluß (+I-Effekt) der CH₃-Gruppe zurückzuführen.

Unter der Voraussetzung, daß das 1. Ionisierungspotential ein Maß für die Energielage des HOMO's solcher Verbindungen ist, sollte **91** besser reagieren als Propen⁵⁹⁾.

Ausgehend vom Grundkörper Ethen (10.34 eV) hebt ein Substituent an der Doppelbindung mit einem +I-Effekt das Energieniveau des HOMO's an bzw. erniedrigt die Ionisierungsenergie; so liegt die Ionisierungsenergie von Propen (9.73 eV) um 0.61 eV niedriger als bei Ethen. Aufgrund der geringeren Elektronegativität von Silicium (1.8) gegenüber Kohlenstoff (2.5) erwartet man bei Vinyltrimethylsilan einen noch größeren +I-Effekt und damit verbunden eine niedrigere Ionisierungsenergie. Gefunden wird aber ein Wert (9.82 eV), der 0.09 eV über dem von Propen liegt. Dieser Befund wird mit einem dem +I-Effekt entgegenwirkenden -M-Effekt – durch d_π – p_π Wechselwirkung der beiden leeren Silicium-d-Orbitale mit den bindenden π-Molekülorbitalen der C-C-Doppelbindung – erklärt.

Vinylsilane vom Typ **91** wurden schon von Yusupova et al.⁶⁰⁾ zur Dimerisation an Übergangsmetallen eingesetzt und von Heimbach und Himmler⁶¹⁾ zur Cooligomerisation mit 1,3-Butadien verwendet.

Die Umsetzung von **91** mit CO₂ am DCPM/Ni(0)-, DBU/Ni(0)- bzw. TCP/Ni(0)-System liefert folgendes Ergebnis: Während mit Lig = DCPM etwa 30 % an C₃ – Säureester gebildet werden, reagiert das DBU/Ni-System erheblich schlechter (3 %) und TCP/Ni(0) überhaupt nicht. (Siehe Tabelle 5).

Wird in **91** eine Methylgruppe des Trimethylsilylrestes gegen eine Ethoxygruppe zu **92** ersetzt, so ergeben die Umsetzungen mit CO_2 an den vorstehenden Ligand/Nickel(0)-Systemen wiederum nur geringe Ausbeuten an Derivaten von C_3 - Säuren, was bedeutet, daß keine Reaktivitätssteigerung erreicht wurde.

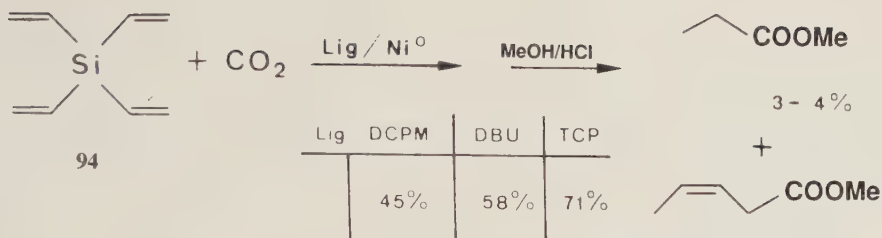
Bei Austausch weiterer Methylgruppen im Me_3Si -Rest zum Vinyltriethoxysilan **93** wird die Reaktivitätsminderung noch verstärkt. Ganz offensichtlich ist die Alkylsubstitution des Vinylsilylrestes erforderlich.



R	Lig : DCPM	DBU	TCP
91 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	31 °	3 °	—
92 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	24 °	4 °	—
93 $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	7 °	3 °	—

Tabelle 5

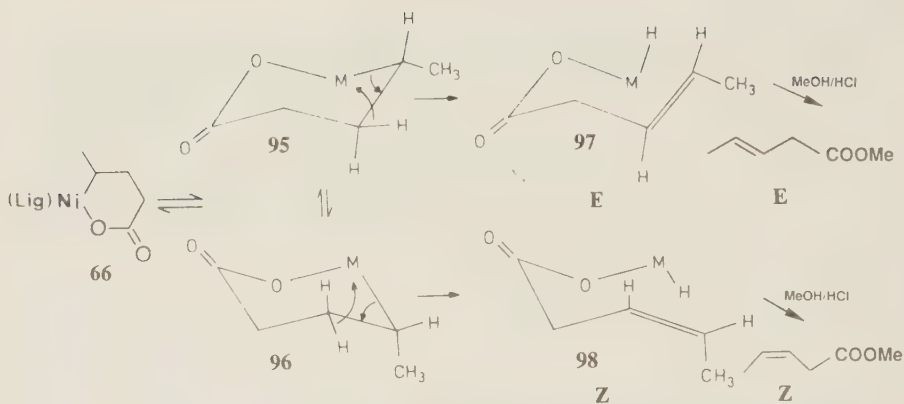
Ein völlig anderes Reaktionsverhalten ergibt sich, wenn Tetravinylsilan (**94**) zur Kupplungsreaktion mit CO_2 an verschiedenen Ligand/Nickel(0)-Systemen eingesetzt wird. Die analytische Aufarbeitung belegt, daß hier nur ganz wenig Derivate von C_3 - Säuren gebildet werden, dagegen die von C_5 - Säuren in Ausbeuten von über 60 %, wobei der (Z)-3-Pentensäuremethylester (**59**) als Hauptprodukt anfällt.



Schema 31

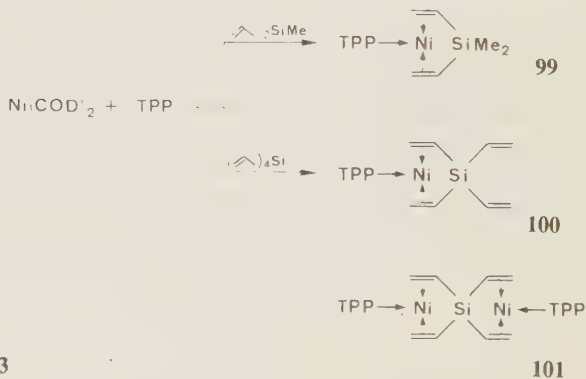
Folgender Reaktionsverlauf erscheint wahrscheinlich. Der erste Reaktionsschritt ist die 1/1 C-C-Verknüpfung von **94** mit CO_2 unter Ausbildung eines Oxanickelacyclopentanons, wobei über die Regioselektivität der Verknüpfung nichts gesagt werden kann. In dieses Fünfringsystem insertiert weiteres **94**, und dabei entsteht ein Oxanickelaseibenring. Durch β -H-Eliminierung mit anschließender Readdition wird ein Nickelasechsring gebildet, aus dem durch erneute β -H-Eliminierung und veresternde Protonolyse die Silylgruppen abgespalten und der (Z)-3-Pentensäuremethylester freigesetzt wird.

Die dominierende Entstehung der *cis*-Säure läßt sich aus Modellbetrachtungen ableiten. Da über die Stellung der Silylgruppen nichts gesagt werden kann, wird das Modell auf den Oxanickelasechsring aus Ethen und CO_2 **66** vereinfacht. **66** kann in den unterschiedlichen Sessel-Konformationen **95** und **96** vorliegen. Durch β -H-Eliminierung entsteht aus **95** das *trans*-Produkt **97** und aus **96** das *cis*-Produkt **98**. Die veresternde Protonolyse setzt dann die entsprechenden Pentensäureester frei. Während sonst bei Einsatz von Ethen und CO_2 das *trans*-Isomere überwiegt, wird bei Verwendung von Tetravinylsilan fast ausschließlich (Z)-3-Pentensäuremethylester gebildet, d. h. offenbar wird unter dem sterischen Einfluß der Silylsubstituenten bevorzugt das Konformere **96** gebildet.



Schema 32

Die hier beobachtete erhebliche Reaktivitätssteigerung von **94** gegenüber den Monovinylsilanen **91** – **93** findet sich auch in der Komplexbildungsfähigkeit an Übergangsmetallen wieder. So komplexieren Di-, Tri- und Tetravinylsilane an $\text{Fe}^{(62)}$, Mo und $\text{W}^{(63)}$, und Ligand/Ni(0)-Systeme bilden Chelat-Komplexe vom Typ **99** – **101**⁽⁶⁴⁾, d. h. auch einzählige Phosphanliganden ermöglichen diese Komplexbildung. Dementsprechend induziert auch der einzählige Ligand TCP die C-C-Verknüpfung von CO_2 mit **94**.

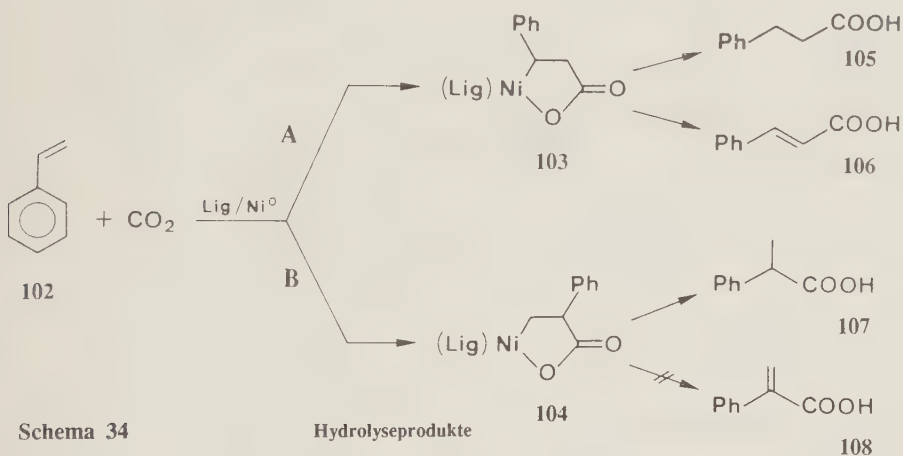


Schema 33

6.2 mit Styrol

Unter den geschilderten Bedingungen wurde als weiteres monosubstituiertes Alken Styrol (**102**) in die Untersuchungen einbezogen. Bei diesen Versuchen wurden die Produkte mit 2 N H_2SO_4 zersetzt, so daß bei positivem Reaktionsverlauf phenylsubstituierte Propion- oder Acrylsäuren anfielen, deren Struktur Aufschluß über die Regioselektivität der Verknüpfung gab.

Monosubstituierte Alkene so auch Styrol können grundsätzlich zwei regioisomere C–C-Verknüpfungen eingehen. Je nachdem ob die Kupplung über $\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{C}_1$ (Weg A) oder $\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{C}_2$ (Weg B) (Schema 34) eintritt, bilden sich daraus die Nickelakomplexe **103** und **104**, aus denen durch Protonolyse bzw. β -H-Eliminierung und anschließender Protonolyse vier verschiedene Carbonsäuren **105** – **108** freigesetzt werden.



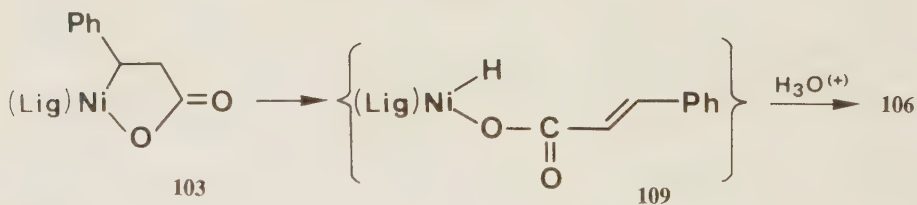
Schema 34

Aus Arbeiten von Peres und Hoberg⁶⁵⁾ ist bekannt, daß der Ligand DBU Styrol mit CO_2 an Nickel(0) oxidativ kuppelt. Dabei bilden sich bei 60 °C regioisomere Verknüpfungsprodukte, deren Hydrolyse die gesättigten Carbonsäuren **105** bzw. **107** liefert. Bei höheren Reaktionstemperaturen (80 °C) tritt zusätzlich β -H-Eliminierung ein, so daß durch Protonolyse **106** freigesetzt wird.

Unter dem Einfluß des einzähnigen Phosphanliganden TCP wird am Ni(0) bei 60 °C Styrol ebenfalls mit CO₂ verknüpft und die Protonolyse lieferte ein Gemisch der gesättigten Carbonsäuren **105** und **107** im Molverhältnis 5/1. Temperatursteigerung auf 80 °C bewirkt hierbei keine β-H-Eliminierung.

Der methanoverbrückte Ligand DCPM in Kombination mit Nickel(0) leitet sowohl die 1/1 Kupplungsreaktion bei 60 °C ein, wobei im Zuge der Protonolyse die isomeren Phenylpropionsäuren **105** und **107** im Verhältnis 6/1 (60 % Ausbeute) gebildet werden. Bei 80 °C tritt β-H-Eliminierung ein, und Zimtsäure (**106**) fällt bei der Protonolyse in über 65 % Ausbeute an.

Die Bildung von **106** verläuft gemäß **103** → **109** → **106**, wobei erstmals an einem Phosphan-stabilisierten Oxanickela-5-ring eine β-H-Eliminierung eingeleitet wird.



Schema 35

Lig = DCPM, DBU

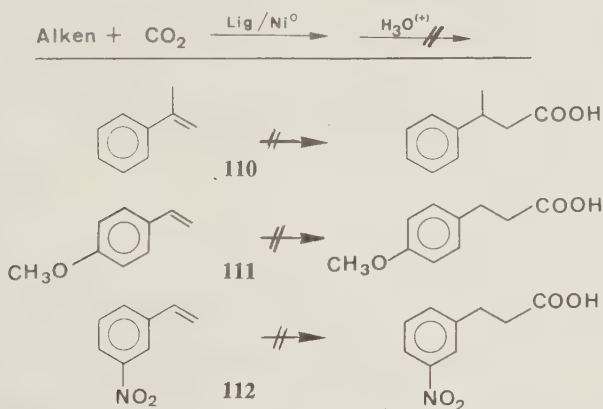
6.3 mit substituierten Styrolen

Dem Verhalten substituierter Styrole – sowohl am Phenyl-Kern als auch an der C–C-Doppelbindung substituiert – bei der Kupplungsreaktion galten die nächsten Versuche. Die Substrate, die sowohl am DCPM/Nickel(0)– als auch DBU/Nickel(0)–System getestet wurden, sind in Schema 36 und 37 aufgeführt.

Mit α -Methylstyrol (**110**) wurde ein Substrat eingesetzt, daß einerseits eine erhöhte Elektrodendichte an der Doppelbindung aufweist, andererseits durch die Einführung der Methylgruppe sterisch anspruchsvoller als Styrol ist. Weder bei Verwendung von DCPM noch DBU ließ sich eine Kupplung am Nickel(0) realisieren.

Mit den Substraten p-Methoxystyrol (**111**) und m-Nitrostyrol (**112**) sollte der Einfluß von $\pm I$ - und $\pm M$ -Effekten auf den Phenylrest und weiter auf die Reaktivität der C-C-Doppelbindung überprüft werden.

Die Methoxygruppe in **111** übt einen $-I$ - und $+M$ -Effekt aus, es dominiert der mesomere Einfluß, d. h. die vinyliche Doppelbindung wird elektronenreicher. Dagegen wird bei **112** die Elektronendichte der Mehrfachbindung durch den $-M$ -Effekt der Nitrogruppe gesenkt. Mit beiden Substraten trat keine C-C-Verknüpfung ein. Daß **112** als elektronenarmes System nicht die gewünschte Reaktion eingeht, liegt möglicherweise daran, daß das Nickel(0) mit der Nitrogruppe reagiert.



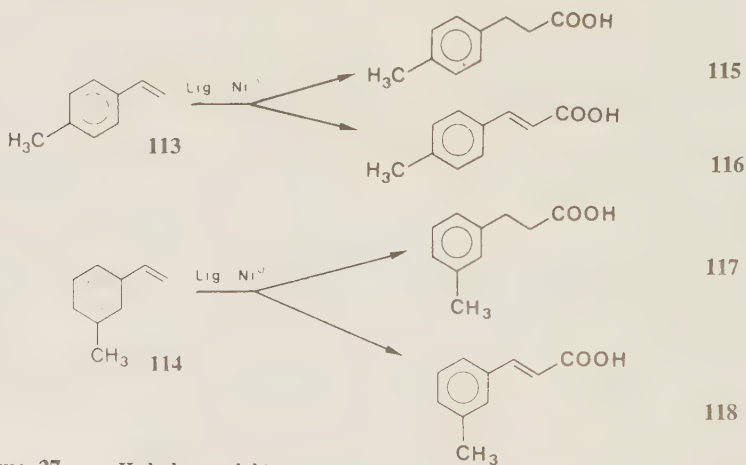
Schema 36

Unterschiedliche Einflüsse zeigen die Liganden DBU und DCPM bei Einsatz von p- (**113**) und m-Methylstyrol (**114**). **113** und **114** lassen sich an DCPM/Nickel(0) weder bei einer

Reaktionstemperatur von 30 noch 60 °C mit CO₂ zur Reaktion bringen.

Dagegen reagiert p-Methylstyrol (**113**) an DBU/Nickel(0) bei 60 °C unter Kupplung, und die Protonolyse liefert 4-p-Tolyl-propionsäure (**115**) in 47 % Ausbeute. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C induziert wiederum eine β-H-Eliminierung, so daß als Protonolyseprodukt 4-Methyl-*trans*-Zimtsäure (**116**) (40 %) anfällt.

Analog verhält sich m-Methylstyrol (**114**). Bei Temperaturen um 60 °C entsteht unter Kupplung ein Produkt, das bei der Protonolyse 3-m-Tolyl-propionsäure (**117**) (80 % Ausbeute) ergibt. Wird bei höheren Temperaturen (80 °C) gearbeitet, so wird bei der Aufarbeitung 3-Methyl-*trans*-Zimtsäure (**118**) (> 70 %) erhalten.

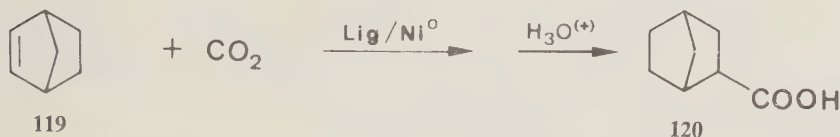


Schema 37 Hydrolyseprodukte

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch substituierte Styrole mit CO₂ am Ligand/Nickel(0)-System verknüpft werden können, wobei Regioisomere gemäß Weg A in Schema 34 anfallen. Bei höheren Temperaturen entstehen ungesättigte Derivate in Folge einer β-H-Eliminierung.

6.4 Weitere Umsetzungen mit 121, 123, 124 und 125

Das erste Alken, welches mit CO_2 an Nickel(0) oxidativ gekuppelt wurde, ist das 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen) (**119**)⁶⁶. Dieses bicyclische System ist so reaktiv, daß zur C-C-Verknüpfung verschiedene Ligand/Nickel(0)-Systeme eingesetzt werden können. Die Ausbildung des Nickelaufnringes erfolgt wie zu erwarten in *exo*-Position. Die Protonolyse liefert als Hauptprodukt *exo*-Norbornancarbonsäure (**120**).



In Fortführung dieser Beobachtungen sollte nun 5-Vinyl-bicyclo[2.2.1]hepten-2 (5-Vinyl-2-norbornen) (**121**) getestet werden. Diese Verbindung hat zwei unterschiedlich reaktive C-C-Doppelbindungen, die vinyliche und die gespannte Ringdoppelbindung.

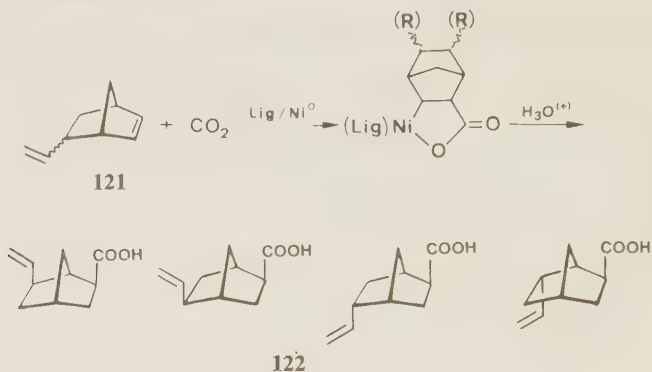
Vinylnorbornen wird als Komponente für die Herstellung von Terpolymeren industriell eingesetzt, weil die beiden Doppelbindungen sehr unterschiedliche Reaktivität besitzen, so daß anschließend im Polymer Doppelbindungen zur Vernetzung zur Verfügung stehen.

In diesem Sinne war es interessant zu prüfen, welche der beiden Doppelbindungen am Nickel(0) mit CO_2 verknüpft wird. Mit diesem Ziel wurde **121** (*exo/endo*-Gemisch von 2.5/1) mit CO_2 an DBU/Nickel(0) bei 60 °C umgesetzt.

Das IR-Spektrum der vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsmischung zeigte neben der Nickelcarboxylat-Schwingungsbande (1630 cm^{-1}) bei 985 cm^{-1} eine C-H-Schwingungsbande, die auf eine vinyliche C-C-Doppelbindung hinweist. Offensichtlich hat die Vinyl-Gruppe nicht reagiert. In Übereinstimmung damit lieferte die Hydrolyse ein Gemisch an Verbindungen vom Typ **122** in Ausbeuten von 60 %. Unter der Voraussetzung, daß die Verknüpfung mit CO_2 bevorzugt zur *exo*-Carbonsäure abläuft, sind vier diastereomere Hauptpro-

dukte zu erwarten. Eine Auftrennung war aber bisher nicht möglich.

Weitere Versuche, in denen mit DBU/Nickel(0) auch die vinyliche Doppelbindung carboxyliert werden sollte, führten nicht zum Ziel.

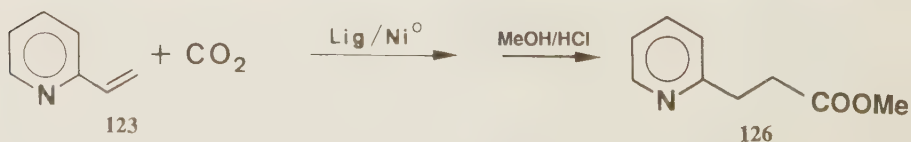


Schema 38

Bei den bisher geschilderten Versuchen mit DBU/Nickel trat nur dann eine weitergehende β -H-Eliminierung ein, wenn ein aromatischer Rest an der C-C-Doppelbindung gebunden war. Interessant war nun festzustellen, wie sich ein heterocyclischer Substituent verhält.

Getestet wurden Verbindungen mit einem elektronenarmen oder -reichen Aromatenrest, wie 2-Vinylpyridin (123), 1-Vinylimidazol (124) und 2-Vinylfuran (125).

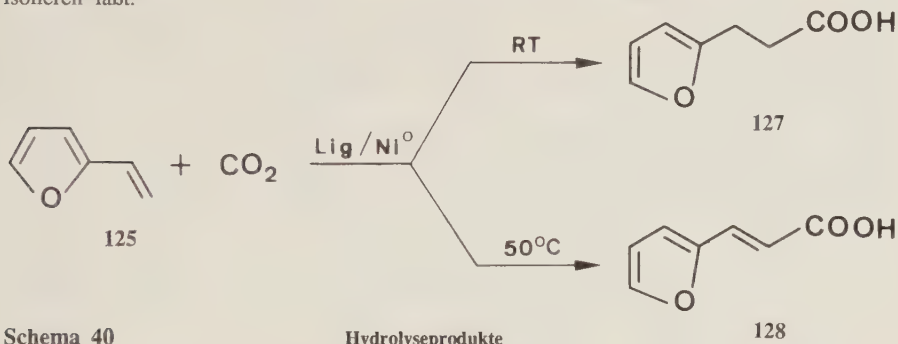
2-Vinylpyridin gehört zur ersten Gruppe und ergab bei der Umsetzung mit CO_2 an DBU/Nickel(0) bei 60 °C und Protonolyse ein komplexes Gemisch an Carbonsäuren. Durch Veresterung, GC/MS-Kopplung und MS-Vergleich wurde als Hauptkomponente (α -Pyridyl)propionsäuremethylester (126) in etwa 15 % Ausbeute identifiziert. Hinweise auf eine β -H-Eliminierung ergaben sich selbst bei Reaktionstemperaturen von 80 °C nicht.



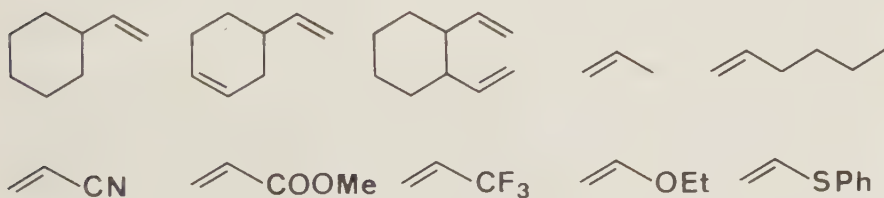
Schema 39

Mit 1-Vinylimidazol (**124**), wobei der Imidazolrest einen Elektronenüberschußaromaten darstellt, läßt sich keine Kupplungsreaktion an DBU/Nickel(0) erreichen.

Positiv verliefen Versuche mit 2-Vinylfuran. Das bei 30 °C anfallende Produkt ergibt bei der Protonolyse die gesättigte 3-Furyl-propionsäure (**127**) (56 %), während bei 50 °C die β -H-Eliminierung eintritt, so daß sich nach der Hydrolyse 3-Furyl-acrylsäure (**128**) (83 %) isolieren läßt.



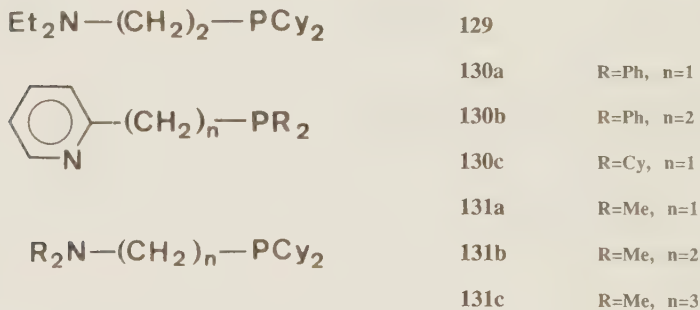
Insgesamt läßt sich festhalten, daß aromatisch substituierte C-C-Doppelbindungssysteme eine größere Reaktionsbereitschaft zeigen als aliphatische, denn mit den Verbindungen von Schema 41 konnte weder mit dem methanoverbrückten Diphosphan- (**49b**) noch dem bicyclischem Amidinliganden (**68**) an Nickel(0) eine C-C-Kupplungsreaktion mit CO_2 erreicht werden.



Schema 41

7 C–C–Verknüpfung von CO₂ mit Alkenen in Gegenwart von Amino–Phosphanliganden

Die bisher geschilderten Untersuchungen haben gezeigt, daß einerseits Phosphanliganden (DCPM und D¹PrPM) andererseits Aminliganden (DBU) an Nickel(0) eine C–C–Kupplungsreaktion von Alken und CO₂ und darüber hinaus sogar β–H–Eliminierungen induzieren. Mit einer Kombination dieser Amin– und Phosphaneigenschaften in einem Ligandentyp vom Typ **129** hat Schaefer bereits zeigen können, daß am Nickel(0) die Verknüpfung von CO₂ mit Ethen und sogar mit monosubstituierten Olefinen gelingt. Darauf aufbauend wurden nun Amino–Phosphan–Ligandensysteme eingesetzt, in denen sowohl die Länge der Brücken zwischen den beiden Heteroatomen des Liganden als auch die Reste R am Phosphor sowie die Art der verwendeten Amingruppierung variiert wurden.



Schema 42

Die nach verschiedenen Methoden⁶⁷⁾ hergestellten Amino–Phosphane vom Typ **130a–c** bzw. **129** und **131a–c** wurden in der üblichen Weise auf ihre Wirksamkeit bei der Reaktion von Norbornen (**119**), Ethen bzw. Styrol (**102**) mit CO₂ an Nickel(0) getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 – 8 zusammengestellt, die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzte Nickelverbindung.



Ligand	[%]
129	64
130a	60
130b	65
130c	72
131a	58
131b	64

Tabelle 6 Umsetzungen von Norbornen mit CO₂ an Lig/Ni(0)-Systemen

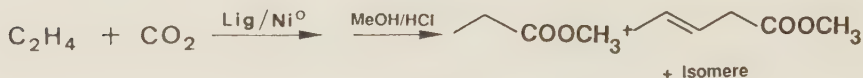
Aus Tabelle 6 geht hervor, daß mit allen Liganden eine Kupplungsreaktion von Norbornen und CO₂ induziert wird, daß jedoch eine β-H-Eliminierung offenbar aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Abweichend hiervon sind die Ergebnisse bei Einsatz von Ethen (siehe Tabelle 7).

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Tabelle 7 ist festzuhalten:

- Kupplungsreaktionen, die zur C₃ - Säure führen, sind nur bei Verwendung solcher Liganden möglich, die stark basischen Charakter haben wie **129**, **130a**, **130c** und **131a-c**;
- β-H-Eliminierungen aus dem Metallafünfring werden von keinem der oben aufgeführten Liganden ausgelöst, d. h. Acrylsäure wird nicht gefunden.
- Im Gegensatz zu **130a-c** induzieren **131b, c** eine weitere Insertion von Ethen sowie eine β-H-Eliminierung, so daß nach veresternder Protonolyse C₅ - Säureester anfallen. Der

höhere Anteil an C₅ - Säureestern bei Verwendung von **131c** könnte auf die Verlängerung der Brücke und damit Veränderung der Chelatringgröße zurückzuführen sein.

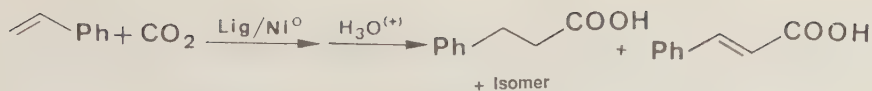


Ligand	C ₃ - Säure- methylester [%]	Σ C ₅ - Säure- methylester [%]
129	76	—
130a	23	—
130b	—	—
130c	89	—
131b	45	50
131c	15	75

Tabelle 7 Umsetzungen von Ethen mit CO₂ an Lig/Nickel(0)-Systemen

Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß der Chelatringgröße auf die Produktverteilung bei Einsatz von Styrol (siehe Tabelle 8).

Während die 1/1 Kupplungsreaktion nahezu in allen Fällen beobachtet wird (Tab. 8), tritt β-H-Eliminierung nur dann ein, wenn der Ligand als Sechsring-Chelatbildner fungiert (**131b** → **131c**).

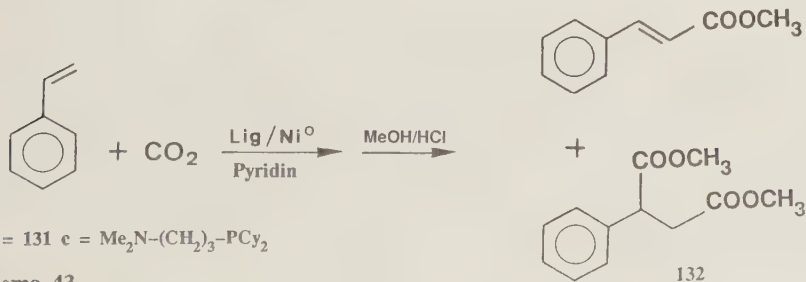


Ligand	Σ Phenylpropionsäuren	Zimtsäure
	[%]	[%]
129	85	—
130a	3	—
130b	—	—
130c	5	—
131a	20	—
131b	35	—
131c	21	41

Tabelle 8 Umsetzungen von Styrol mit CO_2 an Lig/Nickel(0)-Systemen

Eine interessante Variante stellte sich ein, als die Umsetzung von Styrol mit CO_2 an $\text{Ni}(0)$ in Gegenwart des Liganden **131c** unter Zusatz von Pyridin ausgeführt wurde, denn als Produkt konnte der Dicarbonsäureester **132** in guten Ausbeuten (18 %) isoliert werden.

Ganz offensichtlich bewirkt der Zusatz von Pyridin die Insertion von CO_2 in den zunächst entstandenen Oxanickelaufünfring. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Umsetzungen von 1,3-Dienen und CO_2 am TMEDA/Nickel(0)-System von Hoberg und Apotecher beobachtet⁶⁸⁾.



Schema 43

Die geschilderten Ergebnisse belegen eindrucksvoll, daß heterodifunktionelle Chelatbildner die Kupplungsreaktionen verschiedener Alkene mit CO_2 und darüber hinaus auch $\beta\text{-H}$ -Eliminierungen günstig beeinflussen, wobei die Länge der Brücke zwischen den Heteroatomen für die Bildung ungesättigter Carbonsäuren entscheidend zu sein scheint.

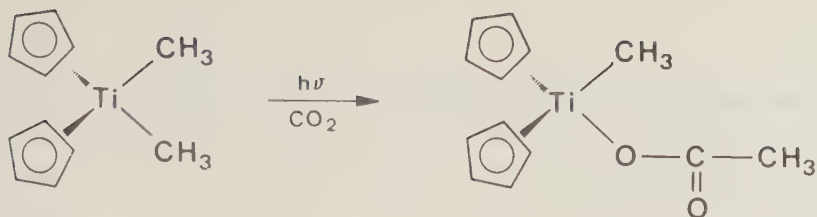
8 Photochemische Reaktionen

Bisher wurden Versuche geschildert, durch Variation der Liganden am Nickel(0) eine C-C-Kupplung von Alkenen und CO_2 zu optimieren. Mindestens zwei weitere grundsätzlich verschiedene Wege sollten ebenfalls zu einer derartigen metallinduzierten C-C-Verknüpfung führen.

Die elektrochemische Verknüpfung kann z. B. zur Oxalatbildung bzw. zur Carboxylierung von organischen Substraten führen. Beide Reaktionsweisen konnten aber bisher nur in wenigen Fällen realisiert werden. In Gegenwart von Ag(II) - bzw. Pd(II) -Metall-porphyrin-Systemen⁶⁹⁾ konnten Oxalate hergestellt werden; während organische Halogenide in Gegenwart von Ni-Komplexen in die entsprechenden Carboxylate überführt wurden⁷⁰⁾.

Die zweite Möglichkeit liegt in der photochemischen Kupplung⁷¹⁾. Hinlänglich bekannt ist, daß aus CO_2 und H_2O in den Chloroplasten der Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Metallkomplexen Kohlenhydrate und Sauerstoff produziert werden.

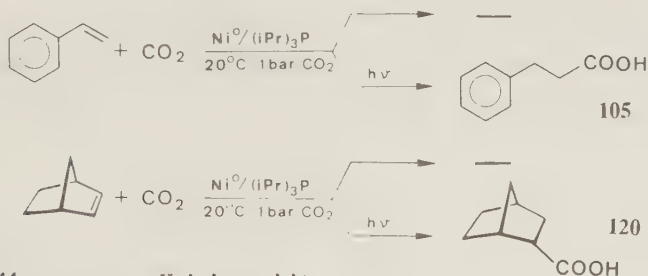
Eine C-C-Verknüpfung durch Belichtung in einem metallorganischen System gelang unlängst Cooper und Johnston, die über die photochemische Insertion von CO_2 in eine Ti-C- σ -Bindung berichten⁷²⁾. Diese Reaktion ist in Abwesenheit von Licht nur bei hohen Temperaturen zu erreichen.



In diesem Zusammenhang war zu prüfen, ob in Gegenwart von Ligand/Nickel(0)-Systemen ebenfalls eine photochemische C-C-Kupplungsreaktion ausgelöst werden kann.

Styrol bzw. Norbornen reagieren mit CO₂ bei 20 °C in Gegenwart von (COD)₂Ni und dem einzähnigen Phosphanliganden ⁱPr₃P (**133**) nicht. Wird jedoch eine solche Mischung mit einer Quecksilber-Mittelhochdrucklampe 26 h bestrahlt, so verändert sich die anfangs orangegelb gefärbte Reaktionslösung rasch nach dunkelbraun, und die protonolytische Aufarbeitung liefert die isomeren Phenylpropionsäuren **105** und **107**, jedoch keine ungesättigten Carbonsäuren.

Im gleichen Sinne reagiert Norbornen, und nach der Hydrolyse läßt sich das C-C-verknüpfte Produkt *exo*-Norbornancarbonsäure (**120**) isolieren.



Schema 44

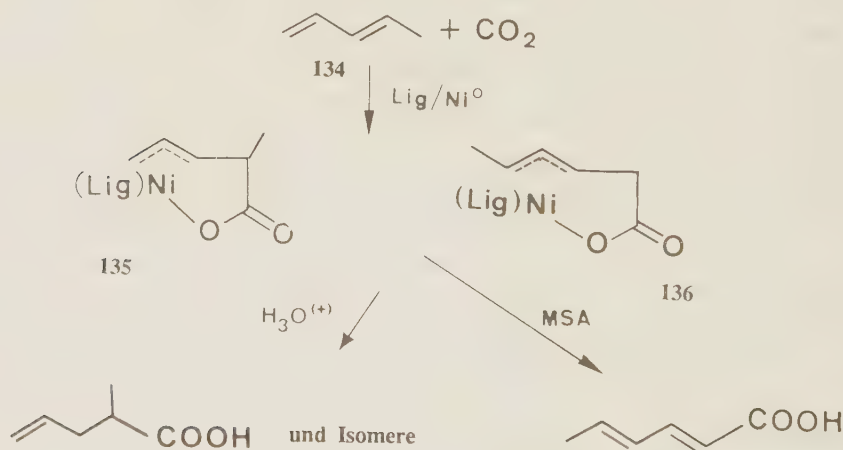
Hydrolyseprodukte

Diese ersten Versuche zeigen, daß auch in diesen Systemen durch Bestrahlung Reaktionen ausgelöst werden können, wobei jedoch vorläufig offen bleibt, wie die Belichtung in das Reaktionsgeschehen eingreift. Die Klärung dieser Frage bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

9 Verknüpfungen von CO₂ mit substituierten Dienen

9.1 mit 1,3-Pentadien

Die Erfahrungen über die Reaktionen von Monoenen mit CO₂ an Ligand/Nickel(0)–Systemen bildeten eine gute Grundlage dafür, die Untersuchungen auf Diene insbesondere 1,3-Pentadien (**134**) auszudehnen, jedoch lagen auch bereits Erkenntnisse darüber vor, daß es möglich ist, 1,3-Diene mit CO₂ an Ligand/Nickel(0) zu verknüpfen, denn Hoberg und Schaefer gelang die oxidative Kupplung von Kohlendioxid mit den 1,3-Dienen Butadien, Isopren und 1,3-Pentadien am DCPE/Ni(0)–System²⁶⁾.



Lig = DCPE

Schema 45

Nach diesen Untersuchungen liefern die substituierten 1,3-Diene (hier: 1,3-Pentadien) analog den monosubstituierten Alkenen regioisomere Verknüpfungsprodukte **135** und **136**, deren Isomerenverteilung anhand der durch Protonolyse entstandenen Hexensäuren ermittelt wird.

Durch Zusatz von Neutralliganden, wie z. B. MSA, zu dem Komplexbgemisch ist es möglich, an den η^3 -Nickelacarboxylaten eine β -H-Eliminierung einzuleiten, woran sich eine reduktive Eliminierung anschließt, so daß ohne Protonolyse z. B. aus 1,3-Pentadien und CO_2 Sorbinsäure in 40 % Ausbeute entsteht²⁹⁾.

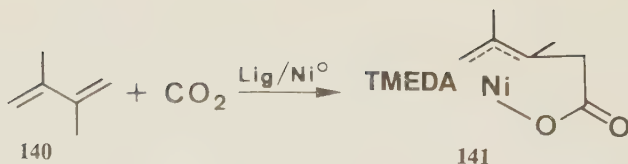
Anknüpfend an diese Ergebnisse war die Wirksamkeit der Liganden DBU und DCPM zu untersuchen.

Unter Standardreaktionsbedingungen wurde 1,3-Pentadien mit CO_2 am DBU- bzw. DCPM/Nickel(0)-Komplex in THF bei 60 °C umgesetzt. Die hydrolytische Aufarbeitung mit anschließender Veresterung lieferte die einfach ungesättigten Hexensäuremethylester, in Ausbeuten von über 20 % neben Spuren an Sorbinsäuremethylester. Die Struktur der Ester wurde nicht weiter untersucht.

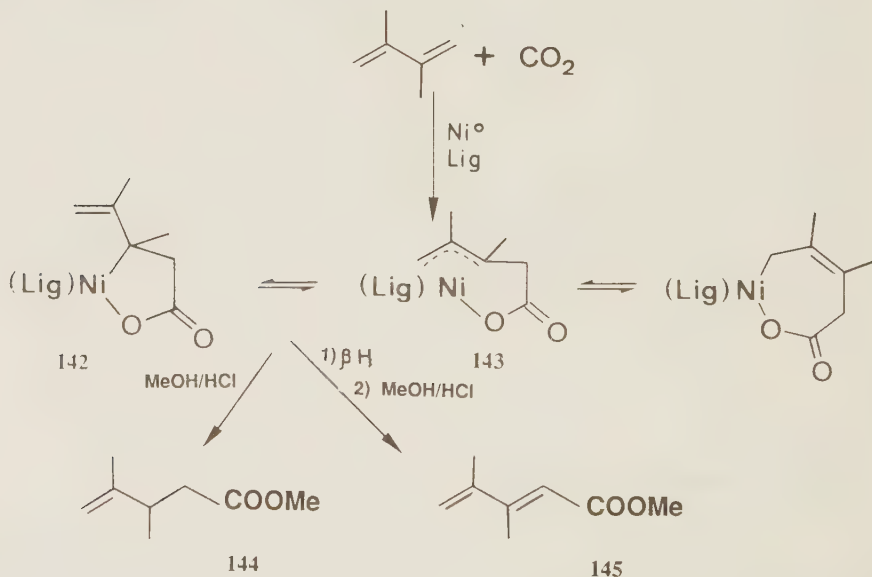
Weder eine Variation der Reaktionsbedingungen (Änderung des Solvens: anstelle von THF wurden Et_2O und Toluol, jeweils im Temperaturbereich von 30 – 80 °C getestet) noch der Liganden, wie DBN (**137**), $\text{PhNCHN}(\text{Me})_2$ (**138**) und $(\text{Me})_2\text{NC}(\text{NH})\text{N}(\text{Me})_2$ (**139**), ergab ein günstigeres Ergebnis. Mit DBN/Nickel(0) war nur das stöchiometrische Verknüpfungsprodukt zugänglich, während die Liganden **138** und **139** nicht einmal die Kupplung ermöglichten.

9.2 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Eine 1/1 C-C-Verknüpfung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**140**) mit CO_2 an TMEDA/Nickel(0) ist erstmals von Walther beschrieben und die Struktur **141** durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert worden⁷³⁾.



Mit DBU/Nickel(0) verläuft die 1/1 Kupplungsreaktion jedoch nur in schlechten Ausbeuten. Unabhängig von der Reaktionstemperatur, der Dauer und des Ligand/Nickel(0)-Verhältnisses liefert die Hydrolyse und Veresterung einfach ungesättigte Carbonsäureester mit terminaler C-C-Doppelbindung. 3,4-Dimethylpent-4-ensäuremethylester **144** wird in 5 % Ausbeute freigesetzt und leitet sich aus dem Nickelakomplex **142** ab, der im Gleichgewicht mit der η^3 -Allylform **143** steht.



Schema 46

Am DCPM-modifizierten Nickel(0)-Komplex verläuft dagegen die C-C-Verknüpfung von 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien mit CO_2 besser. Ein Komplexbereich lässt sich in ca. 50 %

Ausbeute isolieren, in dem teilweise schon β -H-Eliminierung eingeleitet wurde, denn die Protonolyse mit anschließender Veresterung liefert zwei Produkte, den Monoencarbonsäureester **144** (32 %) und den Diencarbonsäureester (**145**) (15 %).

Angemerkt sei, daß aus dem Komplexgemisch die Diencarbonsäure **145**[†] nicht – wie bei der Kombination von TMEDA/Nickel(0), 1,3-Pentadien, CO₂ und MSA – durch Sublimation abgezogen werden kann, sondern eine Protonolyse erforderlich ist.

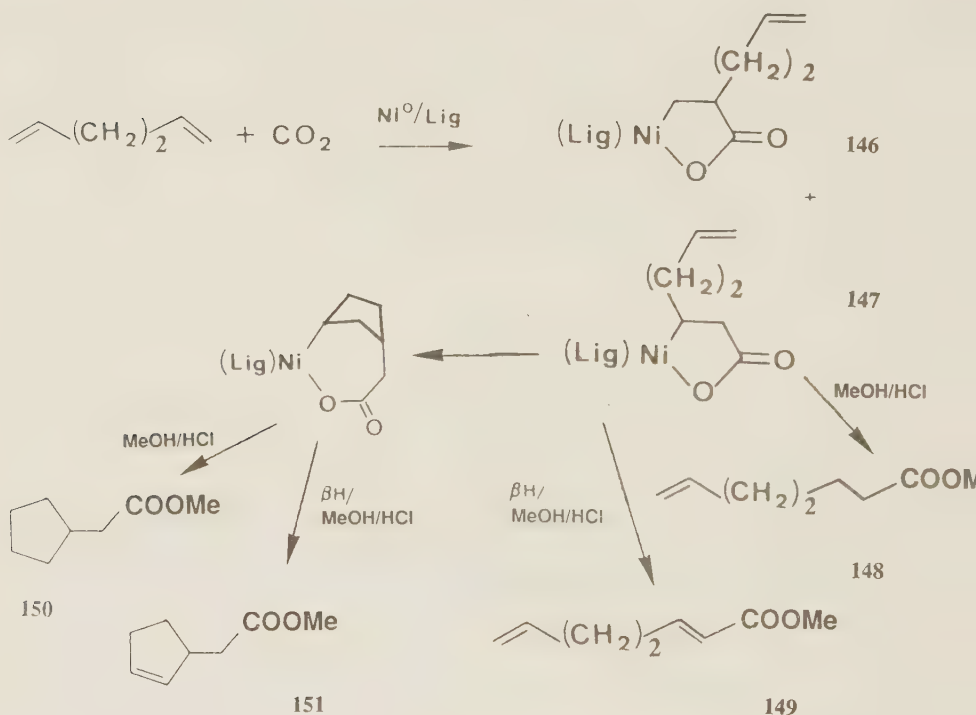
9.3 mit α,ω – Dienen

Bei den bisher verwendeten Dienen handelt es sich ausschließlich um Verbindungen mit konjugierten C–C–Doppelbindungen. Interessant war es auch zu untersuchen, wie sich α,ω – d. h. nicht konjugierte – Diene verhalten.

Für Verbindungen dieses Typs sind mehrere Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten:

- a) Es reagiert zunächst nur eine der beiden C–C–Doppelbindungen, wobei dies zu zwei regioisomeren Verknüpfungsprodukten (**146** – **47**) führen kann. Aus diesen kann durch veresternde Protonolyse der Monoencarbonsäureester (**148**), oder in Folge einer β -H-Eliminierung mit anschließender Aufarbeitung der Diencarbonsäureester (**149**) freigesetzt werden.
- b) Es erfolgt zunächst nur die wie unter a) aufgeführte Kupplung, worauf im Verlauf einer intramolekularen Reaktion dann bicyclische Systeme entstehen, aus denen im Zuge einer veresternden Protonolyse oder β -H-Eliminierung und veresternden Protonolyse die gesättigten (**150**) und ungesättigten (**151**) carbocyclischen Carbonsäureester entstehen.
- c) Es kuppeln beide Alkengruppierungen, wobei dann in Anlehnung zu a) drei regioisomere C–C–Kupplungsprodukte gebildet werden können.

Die unter a) und b) angeführten Möglichkeiten sollen am Beispiel des 1,5-Hexadiens in Schema 47 erläutert werden. Zur Vereinfachung wird dies nur für das eine regioisomere Nickelaprodukt **147** aufgezeigt.



Schema 47

Die Struktur der anfallenden Carbonsäureester erlauben dann Rückschlüsse auf sowohl die Verknüpfungsart als auch eventuelle Folgereaktionen.

Anknüpfungspunkt für diese Vorgehensweise waren die Ergebnisse von Hoberg und Hernandez, die bei der Umsetzung von PhNCO mit α,ω -Dienen an Ligand/Nickel(0)-Systemen in Abhängigkeit der Liganden wahlweise sowohl lineare als auch cyclische Carbonsäureamide erhielten⁷⁴⁾.

Als α,ω -Diene wurden eingesetzt: 1,7-Octa- (**152**), 1,6-Hepta- (**153**), 1,5-Hexa- (**154**) und 1,4-Pentadien (**155**). Diese Verbindungen wurden mit CO₂ sowohl an DBU bzw. DCPM/Ni(0) in THF bzw. Toluol, mit unterschiedlichen Ligand/Nickel(0)-Verhältnissen und in einem Temperaturbereich von 60 – 80 °C umgesetzt.

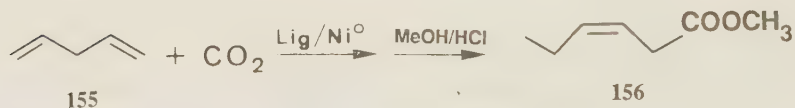
Für den Liganden DBU ergab sich folgendes:

- a) 1,7-Octadien läßt sich sehr schlecht mit CO₂ kuppeln; die veresternde Protonolyse liefert dabei nur in Spuren lineare Monocarbonsäureester; Hinweise auf Dicarbonsäureester bzw. cyclische Produkte werden nicht erhalten.
- b) Mit 1,6-, 1,5- und 1,4-Dienen entstehen 1/1 Kupplungsprodukte; auch hierbei liefert die übliche Aufarbeitung nur die entsprechenden Monoencarbonsäureester (maximal 20 %), wobei keine exakte Zuordnung über die Stellung der Estergruppierung vorgenommen wurde.
- c) Hinweise auf die Bildung cyclischer Carbonsäureester fanden sich nicht (Vergleich der MS-Spektren mit den strukturell abgesicherten linearen und cyclischen Carbonsäureamiden).

Bei Einsatz des Liganden DCPM wurde folgendes beobachtet:

- a) 1,6-Hepta- und 1,5-Hexadien lassen sich nur in schlechten Ausbeuten kuppeln, die Derivate der Monocarbonsäuren können nur in geringen Ausbeuten nachgewiesen werden.
- b) 1,4-Pentadien reagiert besser, die veresternde Protonolyse liefert Mono-Hexensäureester (37 %), wobei der *cis* 3-Hexensäuremethylester (**156**) mit über 21 % überwiegt.

- c) Die Umsetzung mit 1,7-Octadien liefert eine breite Produktpalette. Aus den MS-Spektren der Ester ergeben sich Hinweise auf die Molekülpeaks m/z [170] und m/z [168]. [170] spricht für stöchiometrische Verbindungen: sowohl für einen linearen ungesättigten als auch gesättigten cyclischen Monoester. Während der um zwei Einheiten verringerte Peak [168] auf ein – durch β -H-Eliminierung entstandenes – cyclisches Monoen- oder lineares Dienprodukt hinweist. Aufgrund der geringen Ausbeuten wurde keine Auftrennung und Absicherung der Strukturen verfolgt.



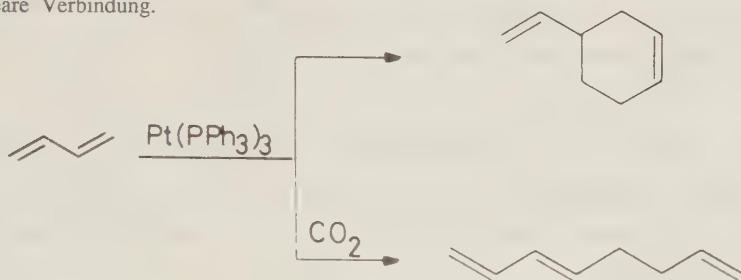
Diese Ergebnisse belegen erneut, daß Diene mit konjugierter C-C-Doppelbindung leichter eine Kupplungsreaktion mit CO_2 eingehen als monsubstituierte Alkene. Behr und Kanne beobachteten bei Einsatz von 1,3,7-Octatrien mit CO_2 am Ligand/Nickel(0)-System die C-C-Verknüpfung nur an der 1,3-Dieneinheit und nicht an der Monoengruppierung⁷⁵⁾. Ausschlaggebend hierfür ist offenbar die energetisch begünstigte Ausbildung der η^3 -Allylstruktur (143), deshalb erschien der Einsatz von 1,3-Butadien besonders erfolgversprechend.

10 C–C-Verknüpfungen mit 1,3-Butadien

10.1 Bekannte Reaktionen

Kohlendioxid wirkt in Kombination mit 1,3-Butadien (**157**) je nach Übergangsmetall entweder als Promotor oder als Edukt.

Die Promotorfunktion zeigt sich deutlich bei der Dimerisation von 1,3-Butadien an Lig/Pt⁷⁶⁾ bzw. Lig/Pd-Systemen⁷⁷⁾. Bei Abwesenheit von CO₂ verläuft die Reaktion zum cyclischen Produkt; hingegen entsteht in Gegenwart geringer Mengen CO₂ fast ausschließlich die offenkettige lineare Verbindung.

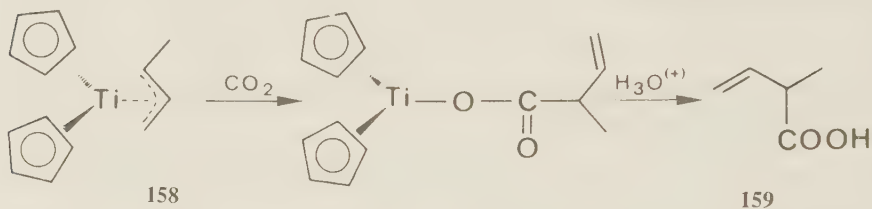


Wenn CO₂ Reaktionspartner ist, so ist zwischen katalytisch- und stöchiometrisch-verlaufenden Umsetzungen zu unterscheiden.

In diesem Zusammenhang zeichnet sich besonders Palladium als wirksame Katalysatorkomponente aus. Neben den schon aufgeführten Synthesen der Fünf- und Sechsring-Lactone sowie der offenkettigen Ester **12** – **14** in Abb. 2 gelang es Dzhemilev et al., an speziellen Pd-Systemen auch lineare Carbonsäuren katalytisch herzustellen⁷⁸⁾.

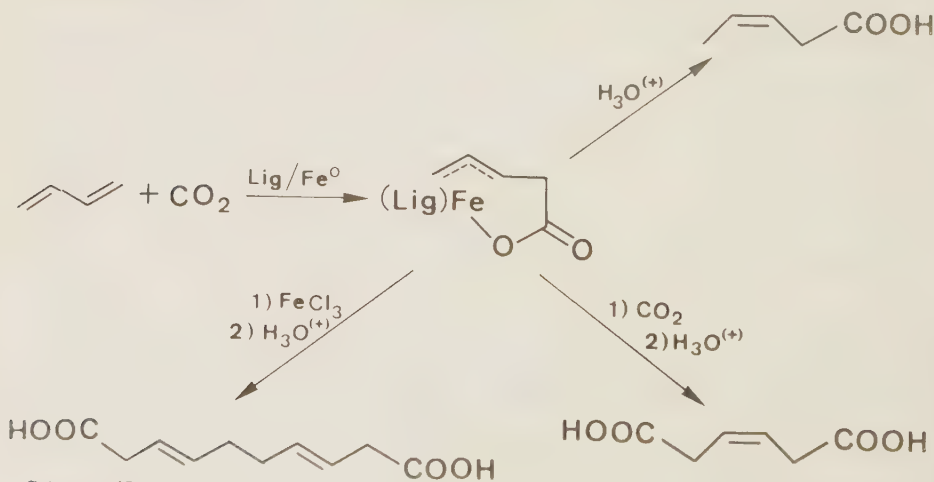
Aber auch an Rhodium- und Ruthenium-Komplexen können 1,3-Diene mit CO₂ umgesetzt werden^{79–80)}. Neben den vorstehend erwähnten cyclischen und offenkettigen Estern aus zwei 1,3-Butadienen und einer CO₂-Einheit entsteht dabei zusätzlich das aus drei 1,3-Butadienen und einem Kohlendioxid aufgebaute γ -Lacton 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-oid⁸¹⁾.

Die vielfältigen Möglichkeiten der nur stöchiometrisch verlaufenden C-C-Verknüpfungen von 1,3-Dienen mit CO_2 sollen an einigen Beispielen erläutert werden.



So entsteht ausgehend von CpTiCl_2 , 1,3-Butadien und RMgBr eine Verbindung vom Typ **158**, die unter Einwirkung von CO_2 ein Carboxylat bildet, aus dem durch Protonolyse die methylverzweigte Carbonsäure (**159**) freigesetzt wird⁸²⁾.

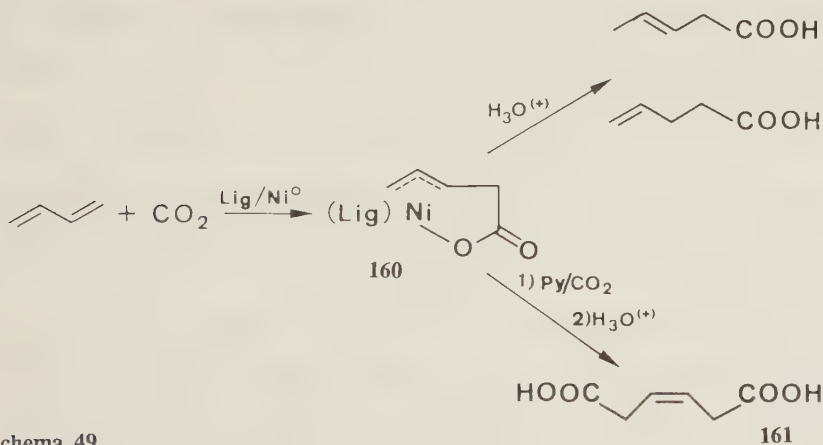
Lineare Carbonsäuren werden erhalten, wenn die Umsetzung von 1,3-Butadien und CO_2 am Ligand/Eisen(0)-Systemen stattfindet. Hoberg und Jenni konnten zeigen, daß ausschließlich lineare ungesättigte C_5 - Mono- bzw. C_6 - und C_{10} - Dicarbonsäuren gebildet werden⁸³⁾ (siehe Schema 48).



Schema 48

Ebenfalls nichtcyclische Carbonsäuren können an Ligand/Nickel(0)-Komplexen gebildet werden. So gelingt es, in Abhängigkeit vom Liganden den Reaktionsverlauf so zu lenken, daß entweder 1/1 Verknüpfungsprodukte entstehen, die im Zuge der Protonolyse als Pentensäuren freigesetzt werden²⁶⁾, oder aber die Verknüpfung von drei 1,3-Butadienen mit einem CO₂-Molekül zu induzieren. Der Aufbau, des hierbei in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge anfallenden Nickelcarboxylats, konnte durch Kristallstrukturanalyse abgesichert⁴¹⁾ und das offenkettige C-C-verknüpfte Produkt durch Protonolyse vom Metall abgelöst werden⁴²⁾.

Außerdem gelang Hoberg und Apoteker die C-C-Kupplung von einem 1,3-Butadien und zwei CO₂-Molekülen am Ligand/Nickel-System, wobei eine lineare C₆ - Dicarbonsäure entsteht⁶⁸⁾. Ausgehend vom isolierten η^3 - Allylnickelcarboxylat **160** inseriert in Gegenwart von Pyridin ein zweites CO₂-Molekül in die noch vorliegende Ni-C- σ -Bindung, woraus durch Protonolyse die *cis* Dicarbonsäure **161** gebildet wird.



Schema 49

Pyridin kommt bei dieser Insertionsreaktion eine besondere Bedeutung zu. Ganz offensichtlich hat es eine Doppelfunktion, so begünstigt es zum einen den Übergang von der η^3 -Allyl- in die η^1 -Allylstruktur und aktiviert zum anderen besonders die Ni-C- σ -Bindung.

Angemerkt in diesem Zusammenhang sei, daß bei Et_2Zn die Reaktionsbereitschaft gegenüber CO_2 durch Anwesenheit von Aminen drastisch erhöht wird⁸⁴⁾.

Der besondere Einfluß des Pyridins wurde auch bei der Umsetzung von Styrol mit CO_2 an Nickel(0) mit dem Amino-Phosphanliganden **131c** beobachtet, es entsteht in Gegenwart von Pyridin ebenfalls eine Dicarbonsäure (**132**) (vgl. Seite 68). Diese Beobachtungen regten dazu an, den Einfluß von Pyridin auf die Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 an Nickel(0)-Katalysatoren – ohne Zusatz von weiteren Liganden – zu studieren.

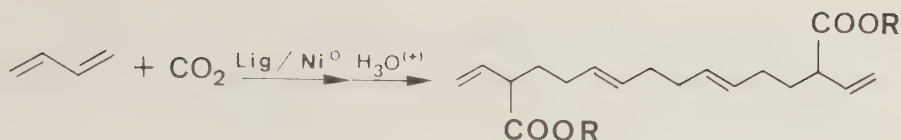
10.2 Umsetzungen mit Lig = Pyridin

Zunächst wurde $(\text{COD})_2\text{Ni}$ mit Pyridin und 1,3-Butadien im Molverhältnis 1/3/10 unter Zusatz von 10 bar CO_2 im Autoklaven 20 h auf 60 °C erhitzt. Die entstandene Reaktionslösung war signalgrün gefärbt, sie wurde vom Lösungsmittel befreit, mit 2 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Et_2O extrahiert.

In der Annahme, daß sich Carbonsäuren gebildet hatten, wurde die etherische Phase mit 1 N KOH-Lösung ausgeschüttelt, um die Säuren als Kaliumsalz in die wässrige Phase zu überführen. Erneutes Ansäuern und Extrahieren mit Et_2O lieferte ein schwach gelbes Öl, d. h. Carbonsäuren waren entstanden. Ein Übersichts-MS-Spektrum wies den Molekülpeak von m/z [306] auf, was darauf hindeutete, daß offensichtlich eine Dicarbonsäure vorliegt, in der vier Butadien- und zwei Kohlendioxidmoleküle reagiert haben.

Zur Ermittlung der Struktur wurde der Rückstand mit MeOH/HCl verestert und erneut massenspektroskopisch vermessen. Der Molekülpeak von M^{+1} [335] spricht für den erwarteten Dimethylester.

^1H - und ^{13}C -NMR Messungen belegen eindeutig die Struktur **162**. Es handelt sich um 1,6,10,15-Hexadecatetraen-3,14-dicarbonsäuremethylester, der in über 80 % Ausbeute anfällt.



Lig = Pyridin

R = CH₃ 162

Schema 50

R = H 162'

Damit ist es erstmals gelungen, mit Pyridin als Liganden am Nickel(0)-Startkomplex C–C-Verknüpfungen von 1,3-Butadien mit Kohlendioxid zu erzielen.

10.2.1 Zum Mechanismus der Dicarbonsäurebildung

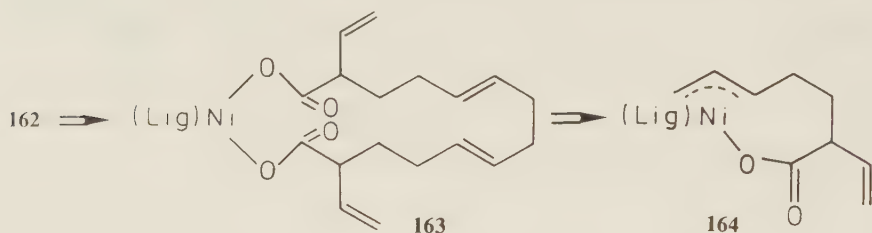
Die ersten mechanistischen Überlegungen über die Bildung dieser Carbonsäure führten zu Versuchen, die zeigen sollten, ob das System Pyridin/Nickel(0) alleine eine Tetramerisierung von 1,3-Butadien induziert. Versuche, 1,3-Butadien an Pyridin/Nickel(0)-Systemen in Abwesenheit von Kohlendioxid zu oligomerisieren, lieferten jedoch keinen C₁₆-Kohlenwasserstoff, sondern lediglich die cyclischen Produkte CDT und COD, in der drei bzw. zwei 1,3-Butadieneinheiten verknüpft sind, wie sie schon von Wilke et al. gefunden waren⁸⁵⁾.

Die erwähnte Dicarbonsäure hat ein Molekulargewicht von [306], der Diester von [334]. Sie setzt sich zusammen aus vier 1,3-Butadien- und zwei CO₂-Molekülen sowie zwei H-Atomen. Damit handelt es sich um ein Produkt, das grundsätzlich nur in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge entstehen kann. Sollte diese Umsetzung katalytisch verlaufen, so müßte das Molekulargewicht [304] betragen.

Die signalgrüne Farbe der Reaktionsmischung deutet daraufhin, daß offenbar ein Nickeldicarbonylat gemäß Struktur 163 vorliegt. Wenn 163 der Vorläufer der Dicarbonsäure 162' ist,

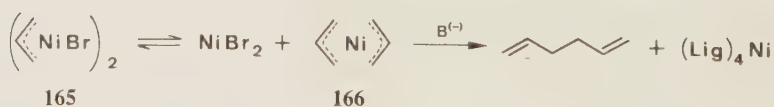
so galt es festzustellen, wie dessen Bildung zustande kommt.

Naheliegend ist die Annahme, daß das Dicarboxylat **163** durch eine intermolekulare C–C–Verknüpfung von zwei η^3 -Allyl-Monocarboxylaten (**164**) gebildet wird.

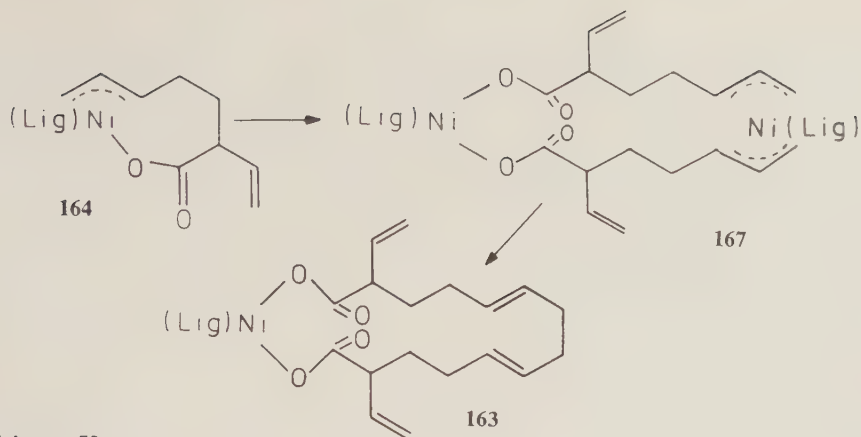


Schema 51

η^3 -Allyl-Monocarboxylate vom Typ **164** können formal mit den η^3 -Allyl-Nickelhalogeniden **165** verglichen werden. Von letzteren ist bekannt, daß sie eine Disproportionierung zum Bis(η^3 -Allyl-Nickel) (**166**) und Nickelbromid eingehen⁸⁶⁾.



Überträgt man dieses Reaktionsverhalten auf die vorliegende Dicarboxylatbildung **163**, so könnte **167** aus zwei Monocarboxylaten vom Typ **164** entstanden sein.



Schema 52

Der Komplex **167** stellt nun ebenfalls ein substituiertes Bis(η³-Allyl)-System dar. Solche Verbindungen können durch Einwirkung von starken Basen im Zuge einer reduktiven Eliminierung eine C-C-Verknüpfung eingehen. So wird z. B. aus Bis(η³-Allyl-Nickel) unter Baseneinfluß 1,5-Hexadien gebildet⁸⁷⁾.

Überträgt man dieses Verhalten auf die vorliegende Reaktion, so führt der Einfluß der Base Pyridin auf **167** zum Dicarboxylat **163** unter Freisetzung des Pyridin/Nickel(0)-Systems, welches erneut die vorstehend aufgeführten Kupplungsreaktionen eingeht.

Die Reaktionsfolge zur Herstellung von **162** aus 1,3-Butadien und CO₂ gemäß: **164** → **167** → **163** → **162** stellt eine Hypothese dar. Es galt nun diese Reaktionsfolge zu bestätigen.

10.3 Herstellung der Monocarbonsäure **168**³

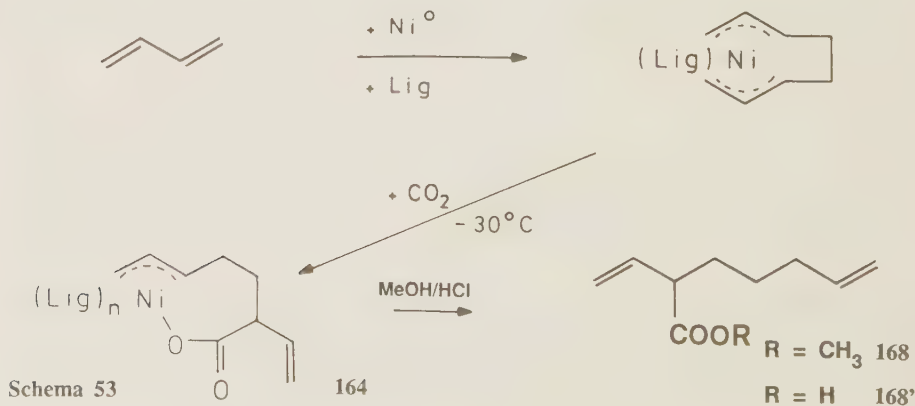
Das Monocarboxylat **164** wird als Zwischenstufe postuliert, wobei zwei 1,3-Butadien und ein CO₂-Molekül am Ligand/Nickel verknüpft sind. Durch geeignete Reaktionsführung sollte versucht werden, dies bei drastisch gesenkten Temperaturen abzufangen.

Auf eine Suspension von $(\text{COD})_2\text{Ni}$, Pyridin und 1,3-Butadien – im gleichen Molverhältnis wie zur Herstellung von **162** – ließ man in THF, jetzt allerdings bei einer Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 einwirken. Nach einer Reaktionszeit von 40 h hatte sich die Reaktionslösung orangegelb gefärbt unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Niederschlages, der kalt abfiltriert wurde.

Das IR-Spektrum des Niederschlages bestätigt durch das Vorliegen der Nickelcarboxylatbande bei 1635 cm^{-1} , daß auch bei dieser Temperatur die Verknüpfung von 1,3-Butadien mit CO_2 eingetreten war.

Durch Zugabe von MeOH/HCl bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Kupplungsprodukt in die entsprechenden Ester überführt und mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt.

Der Molekülpeak m/z [168] belegt, daß zwei 1,3-Butadiene und ein CO_2 verknüpft sind. Daß es sich dabei um den Ester einer Carbonsäure handelt, der sich aus dem Nickelakomplex **164** ableitet, konnte durch genaue Strukturermittlung mit Hilfe der ^1H -NMR gesichert werden. Es handelt sich hierbei um das Kupplungsprodukt in Form von 1,7-Octadien-3-carbonsäuremethylester (**168**). Neben dieser Verbindung, die als Hauptkomponente anfiel, entsteht noch in Spuren ein weiteres Strukturisomer, bei dem die Lage der Doppelbindung jedoch nicht ermittelt wurde.



Daß **164** die Vorstufe zu **163** ist und sich daraus der Dicarbonsäureester **162** ableitet, wurde folgendermaßen bewiesen:

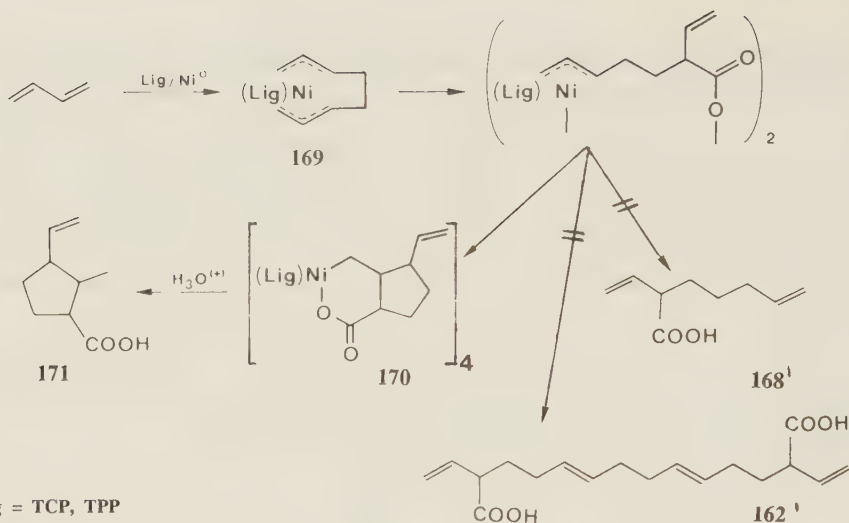
Im Wiederholungsexperiment bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Reaktionsdauer von 40 h wurde die Reaktionslösung geteilt. Der eine Teil wurde direkt mit MeOH/HCl bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgearbeitet und das Verknüpfungsprodukt **168** nachgewiesen. Der andere Teil der Reaktionsmischung wurde auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 h erhitzt. Dessen Aufarbeitung lieferte den C_{18} – Dicarbonsäureester **162**.

Hierdurch ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus weitgehend abgesichert. Die beschriebene temperaturabhängige Reaktionsführung stellt eine präparative Methode dar, die Mono- (**168**) bzw. Dicarbonsäureester (**162**) in guten Ausbeuten herzustellen.

10.4 Katalytische Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 am Lig/Ni(0)-System

Die Ausbildung der Achterkette aus zwei 1,3-Butadienen am Ligand/Nickel(0) ist bei der Bildung der Carbonsäuren **162'** und **168'** ebenso wie bei der Dimerisation von 1,3-Butadienen, die Schlüsselreaktion⁸⁸⁾.

Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen ist zu erwähnen, daß auch schon von Wilke et al. versucht wurde, durch Einwirkung von CO_2 auf den TCP- bzw. TPP-modifizierten Bis(η^3 -Allyl)-Nickelkomplex (**169**) lineare Carbonsäuren herzustellen⁴¹⁾. Dies gelang jedoch nicht, statt dessen trat am TCP-Bis(η^3 -Allyl)-Nickelkomplex eine intramolekulare Cyclisierung unter Ausbildung des bicyclischen Nickelkomplexes **170** ein, dessen molekularer Aufbau durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert wurde⁴¹⁾. Die Protonolyse liefert die cyclische Carbonsäure **171**. Diese Ergebnisse wurden sowohl bei Einsatz des Liganden TCP als auch von TPP in Toluol bei Temperaturen von -30 bis $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielt.



Schema 54

Weiterhin wurde schon erwähnt, daß aus Oxanickelacyclopentanonen (Kap. 6.2) bzw. -hexanon und -heptanon (Kap. 3.4.1.1) im Zuge von β -H-Eliminierungen ungesättigte Nickelacarboxylate entstehen, woraus durch Protonolyse die entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren freigesetzt werden.

Der Komplex **170** stellt ein bicyclisches Oxanickelacyclohexanon dar, in dem ebenfalls ein β -H-Atom vorhanden ist. Diese C-H-Bindung sollte jedoch wegen des $C_{\text{tert.}}$ -H-Charakters leichter eine β -H-Eliminierung eingehen als die Oxanickelacyclen aus Kap. 6.2 und 3.4.1.1, die immer eine CH_2 -Gruppierung in β -Position aufweisen. Damit lag es nahe zu prüfen, ob durch Ligandenaustausch diese β -H-Eliminierung auch an **170** zu realisieren ist, und ob dann eine Carbonsäure vom Typ **172** erhalten werden kann.

Für die Synthese von **171** hatten die Autoren, wie schon erwähnt, die Liganden TPP und TCP aber als Solvens Toluol verwendet⁴¹⁾. Aus den vorliegenden Untersuchungen über die Bildung der ungesättigten C_5 -Säuren (Kapitel 3.4) geht hervor, daß die β -H-Eliminierung

dann besonders gut verläuft, wenn THF als Lösungsmittel eingesetzt wird. Daher wurde das erste Experiment gleich in diesem Solvens durchgeführt.

Eine Mischung aus TPP/Nickel(0)/1,3-Butadien im Molverhältnis 1/1/20 wurde mit 20 bar CO_2 in THF im Stahlautoklaven 24 h auf 60 °C erwärmt. Die orange gefärbte Reaktionsmischung wurde, wie schon mehrfach beschrieben, aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt in Form der Carbonsäure isoliert. Das MS-Spektrum lieferte zwei charakteristische Molekülpeaks, m/z [154], was für **171** und m/z [152] was für **172**, die zweifach ungesättigte Cyclopentancarbonsäure, spricht. Eine annähernde Quantifizierung belegt, daß das Verhältnis der Säuren **171/172** ca. 19/1 beträgt und daß bei einer Gesamtausbeute von 64 % **172** in 3.2 % entstanden ist. Die angestrebte β -H-Eliminierung aus **170** läßt sich offensichtlich in THF nicht aber in Toluol erreichen. Dieses Ergebnis forderte weitere Versuche heraus, die Bildung von **172** zu optimieren.

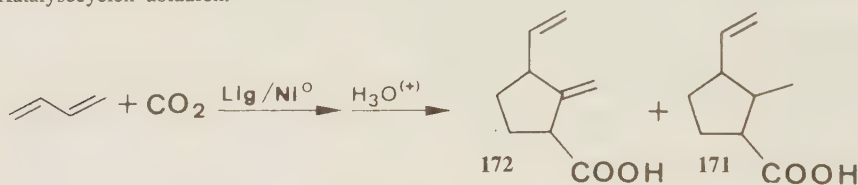
Eine β -H-Eliminierung läßt sich besonders dann erzielen, wenn das zentrale Nickel-Atom elektrophilen Charakter besitzt. Dies läßt sich bekanntermaßen durch die Variation des Liganden erreichen. So wurde in Kapitel 3.4.2 schon gezeigt, daß durch Veränderung der Reste R in den methanoverbrückten Diphosphanen **49** (Wechsel von DMPM zu DCPM) die β -H-Eliminierung begünstigt werden kann. Naheliegend war es daher, auch diese Liganden für die Synthese von **172** aus 1,3-Butadien mit CO_2 an Nickel(0) einzusetzen.

Bei Einsatz von DCPM/Nickel(0) Molverhältnis 1/1 in THF mit Überschuß 1,3-Butadien und CO_2 bei 60 °C zeigte sich deutlich, daß der vorliegende Ligand günstiger ist als TPP, denn es bildete sich die durch β -H-Eliminierung entstehende Fünfringsäure mit exocyclischer Doppelbindung in Ausbeuten von über 20 % bezogen auf Nickel(0).

Eine noch höhere Ausbeute an **172** ergab sich, wenn die Basizität des Liganden abgeschwächt wurde durch Austausch des $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ -Restes gegen Phenyl in **49**. Das daraus resultierende DPPM (**49a**) ermöglicht die Bildung der Säure **172** in über 40 % Ausbeute.

Eine drastische Ausbeutesteigerung stellte sich ein, wenn nicht die Chelatbildner **49a** und **49b**, sondern ein einzähniges Trialkylphosphit, z. B. $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, eingesetzt wurde.

Die bei der Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 am $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{Nickel}(0)$ (Molverhältnis 3/1) erzielten Ausbeuten an **172** sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Überraschenderweise wurde mit $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{Nickel}(0)$ weit mehr als die bei einer stöchiometrischen Reaktionsfolge zu erwartende Ausbeute an **172** gebildet. Wiederholungsexperimente bestätigten, daß bezogen auf Nickel über 200 % an den C_9 – Säuren **171** und **172** entstehen, d. h. wenigstens 2 Katalysezyklen ablaufen.



Ligand	Ausbeute 172
	bez. Ni(0) [%]
TPP	5
DCPM	21
DPPM	43
$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	217

Tabelle 9 Einfluß des Liganden auf die Bildung von **172**

Ganz offensichtlich zeichnete sich hier ein Weg ab, die cyclische Carbonsäure **172** aus 1,3-Butadien und CO_2 am $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{Nickel}(0)$ -System katalytisch herzustellen, wobei der Einfluß noch polarerer Solventien sich vermutlich günstig auf β -H- und anschließende reduktive Eliminierung auswirken könnte.

10.4.1 Variation des Lösungsmittels

Als weitere Solventien wurden neben THF noch eingesetzt: Tetramethylhamstoff (TMU), Dimethylacetamid (DMA) und Dimethylformamid (DMF). Die in den verschiedenen Lösungsmitteln unter den Standardbedingungen $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{Nickel(0)}/1,3\text{-Butadien}$ – Molverhältnis 3/1/20 – und 20 bar CO_2 im Stahlautoklaven bei 60 °C und einer Laufzeit von 2 Tagen erhaltenen Ausbeuten und Katalysecyclen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Solvens	Ausbeute 172	Cyclen
	bez. Ni(0) [%]	bez. Ni(0)
THF	217	2
TMU	593	6
DMA	1185	12
DMF	1573	16 ¹⁾
DMF	2980	30 ²⁾

Tabelle 10 *Einfluß des Solvens auf die Bildung von 172*

1) Konzentration 4 mmol Ni(0)/100 mL DMF

2) Konzentration 0.3 mmol Ni(0)/100 mL DMF

Insbesondere bei Einsatz des Lösungsmittels DMF stellte sich heraus, daß die Konzentration des Katalysatorsystems für die in 2 d zu erzielende Zahl von Cyclen von Bedeutung ist. Während z. B. bei einer Konzentration von ca. 4 mmol Ni(0)/100 mL Solvens **172** in 16 Katalysecyclen gebildet wird, steigt diese Zahl auf 30, wenn die Katalysatorkonzentration auf ein Zehntel abgesenkt wird. Als günstig erwies sich ein Verhältnis von 0.3 mmol Ni(0)/100 mL Solvens.

Wie aus Tabelle 10 zu entnehmen ist, hat der Wechsel von THF zu DMF einen erheblichen Einfluß auf die katalytische Bildung von **172** (30 Katalysezyklen).

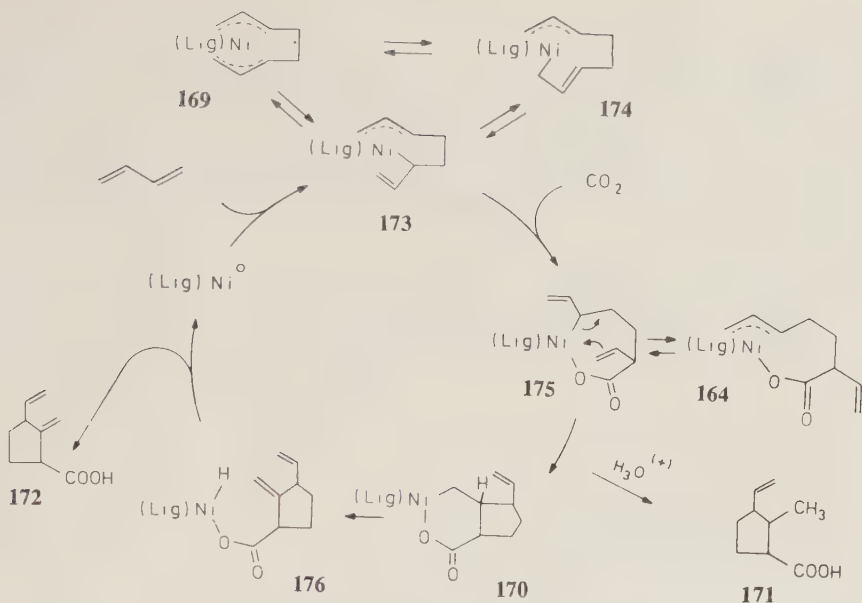
Damit ist es gelungen, Carbonsäuren aus 1,3-Butadien und CO_2 an Ligand/Nickel(0)-Systemen auch auf katalytischem Wege herzustellen.

Eine eindeutige Antwort darauf, welcher Zusammenhang zwischen dem Solvens und der erhöhten katalytischen Aktivität besteht, kann noch nicht gegeben werden. Ganz offensichtlich begünstigen die polaren Solventien nicht nur die zur Katalyse erforderliche β -H-Eliminierung, sondern vor allem auch die reduktive Eliminierung unter Regenerierung des Ligand/Nickel(0)-Startkomplexes, so daß die Readdition der COOH -Gruppierung an Nickel(0), die durch Einstellung eines Gleichgewichts zum Abbruch der Katalyse führen würde, verhindert wird. In dieselbe Richtung wirkt auch die Verdünnung.

10.4.2 Zum Bildungsmechanismus von **172**

Für die katalytische Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 am Ligand/Nickel(0)-System zu **172** wird folgender Mechanismus vorgeschlagen.

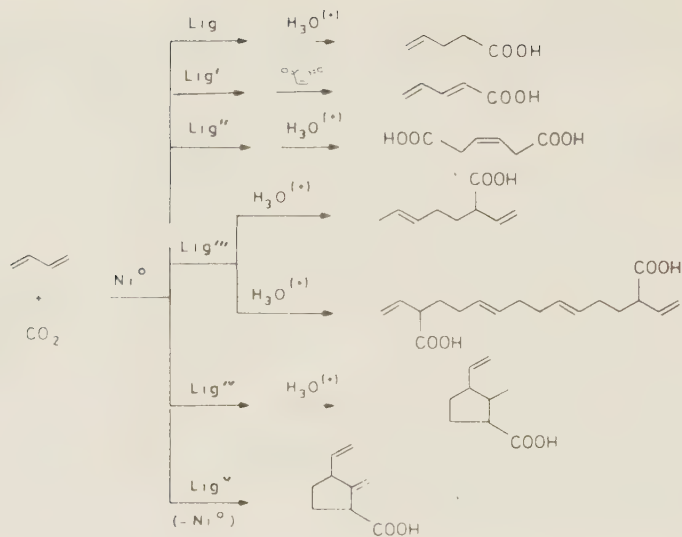
Gestartet wird die Katalyse durch die Dimerisation des 1,3-Butadiens an Ligand/Nickel(0) zum $\text{Bis}(\eta^3\text{-Allyl})\text{Nickelkomplex}$ **169**, der im Gleichgewicht mit den beiden isomeren $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-Bis(Allyl)Komplexen}$ **173** und **174** steht. Der Komplex **173** weist eine $\text{Ni-C}_{\text{sek}}\text{-}\sigma\text{-Bindung}$ auf, die aufgrund der Reaktivitätsabstufung $\text{Ni-C}_{\text{prim.}} \ll \text{Ni-C}_{\text{sek.}}$ reaktiver ist als die $\text{Ni-C}_{\text{prim.}}\text{-}\sigma\text{-Bindung}$ des Komplexes **174**. In die $\text{Ni-C-}\sigma\text{-Bindung}$ von **173** insertiert nun CO_2 , und es entsteht das $\eta^3\text{-Allyl-Nickelcarboxylat}$ **164**. Dieser Komplex steht im Gleichgewicht mit dem $\eta^1\text{-Allyl-System}$ **175**, welches erneut eine $\text{Ni-C}_{\text{sek.}}\text{-Bindung}$ aufweist.



Schema 55

Durch intramolekulare Insertion der C–C–Doppelbindung des Allylcarboxylatrestes bildet sich das bicyclische System **170**, wobei diese C–C–Verknüpfungsreaktion durch die Bildung des carbocyclischen Fünfringes im cyclischen Nickelakomplex **170** erleichtert wird. Eine sich nun anschließende β -H-Eliminierung liefert das Hydridonickelcarboxylat **176**, worauf durch reduktive Eliminierung die cyclische Carbonsäure **172** freigesetzt und der Ligand/Nickel(0)-Startkomplex regeneriert wird.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich 1,3-Butadien in Kombination mit CO_2 durch gezielte Variation des Liganden am Nickel(0) in vielfältiger Weise zu Carbonsäuren umsetzen läßt, wobei neben stöchiometrischen auch katalytische Reaktionsfolgen möglich sind. Die hier vorgestellten sowie die schon bekannten Carbonsäuresynthesen sind im nachfolgenden Schema nochmals zusammengestellt.



Schema 56

Unschwer ist vor auszusehen, daß eine weitere gezielte Suche nach Liganden für die Umsetzung von Alkenen mit CO_2 am Ligand/Nickel(0)-System die Produktpalette erheblich ausweiten könnte, wobei sowohl stöchiometrisch- als auch katalytisch-verlaufende Reaktionen zu erwarten sind.

Aus den geschilderten Untersuchungsergebnissen folgt, daß das Ligand/Nickel(0)-System mehrere Funktionen erfüllen muß:

- Bei Monoenen muß der Ligand die 1/1 Kupplungsreaktion zwischen dem Doppelbindungssubstrat und CO_2 am Nickel(0) induzieren, hingegen bei Einsatz von 1,3-Dienen zuerst die Dimerisation des Diens unter Ausbildung der Achterkette, woran sich dann eine Insertion von CO_2 in eine $\text{Ni}-\text{C}-\sigma$ -Bindung anschließt.

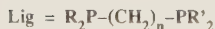
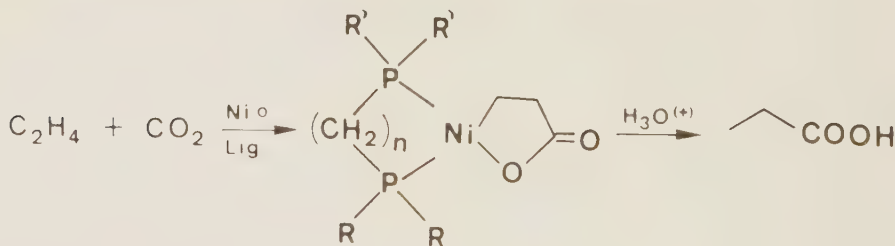
- b) Die sterischen und/oder elektronischen Eigenschaften des Liganden müssen so gewählt werden, daß nach der Kupplungsreaktion noch eine freie Koordinationsstelle am Metall vorliegt und gleichzeitig der elektrophile Charakter des zentralen Nickels ausreicht, um die für Katalysen unerläßliche β -H-(Hydrid)-Eliminierung zu bewirken.
- c) Darüber hinaus soll dieses Hydrido-Ni-Carboxylat-System noch eine reduktive Eliminierung eingehen können aber eine Readdition der dabei freigesetzten Carbonsäuren an das Ligand/Nickel(0)-System unterdrückt werden.

11 Zusammenfassung

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war, Liganden zu entwickeln, die Nickel(0) so modifizieren, daß an diesem Alkene mit CO_2 zu Nickelacarboxylaten verknüpft werden können. Es sollte dann untersucht werden, ob an den zu erwartenden Nickelacyclen β -H-Eliminierungen und reduktive Eliminierungen realisiert werden können, so daß sich letztlich auch katalytische Reaktionsfolgen erzielen lassen.

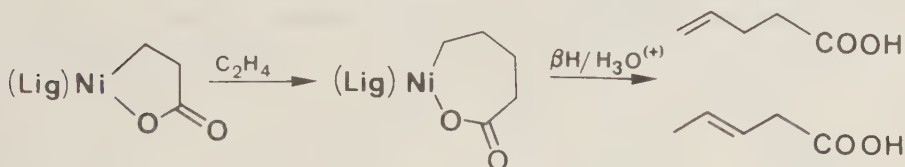
Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1) Chelatbildende Diphosphane vom Typ $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}'_2$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, $n = 1 - 3$ induzieren die 1/1 Kupplungsreaktion von Alkenen, insbesondere Ethen, mit CO_2 zu Nickelacarboxylaten, aus denen durch veresternde Protonolyse die Methylester der jeweiligen Säuren erhalten werden. Im folgenden werden der Einfachheit halber nur die Säuren aufgeführt (s. S. 20, 28, 30).



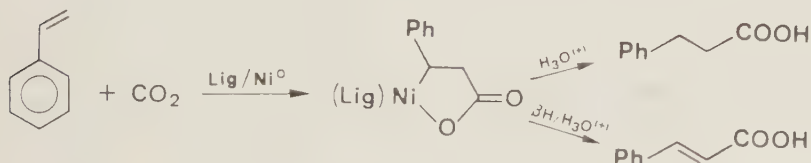
$n = 1 - 3$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Cy}$; $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{R}' = \text{Ph}$

2) Die in den Kupplungsprodukten mit dem Liganden DCPM vorliegende Ni-C- σ -Bindung ist weiteren Insertionen von C-C-Doppelbindungssystemen zugänglich. In diesem Sinne reagiert der Nickelaufnring mit Ethen zum Oxanickelasiebenring, aus dem nach β -H-Eliminierung und Protonolyse Pentensäuren freigesetzt werden (s. S. 32).



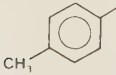
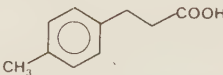
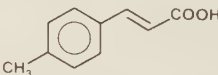
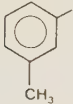
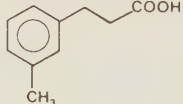
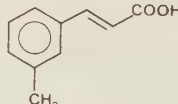
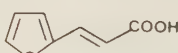
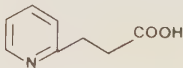
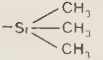
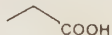
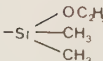
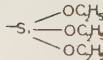
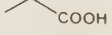
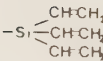
Lig = DCPM, D^1PrPM

3) Monosubstituierte Alkene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$) lassen sich ebenfalls an DCPM/Nickel(0) mit CO_2 bei 60°C zu Oxanickelacyclopentanonen kuppeln. Z. B. liefert Styrol als Hauptprodukt 3-Phenylpropionsäure. Bei einer Temperatur von 80°C wird über die Kupplung hinaus eine β -H-Eliminierung am Nickelaufnring eingeleitet, so daß nach Aufarbeitung Zimtsäure anfällt. Die Einführung eines Phenylrestes erleichtert demnach die β -H-Eliminierung, was bei entsprechenden alkylsubstituierten Alkenen bzw. bei Ethen bisher nicht erreicht werden konnte (s. S. 59).

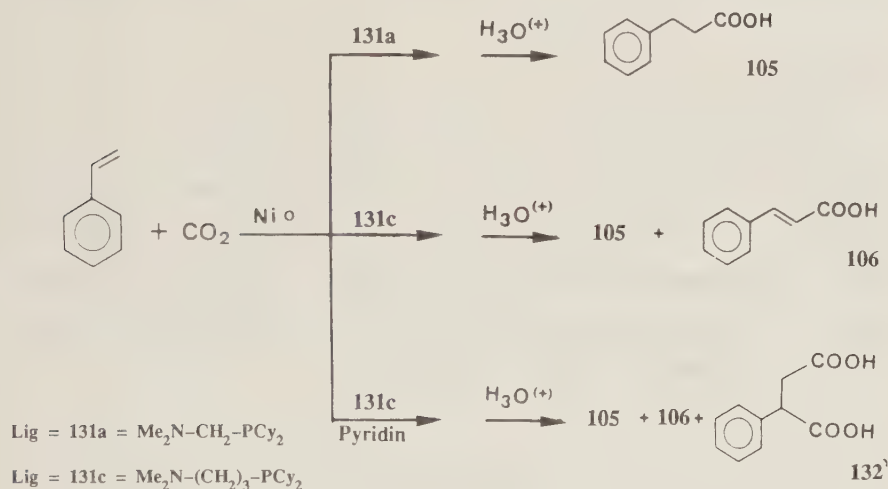


Lig = DCPM, D^1PrPM

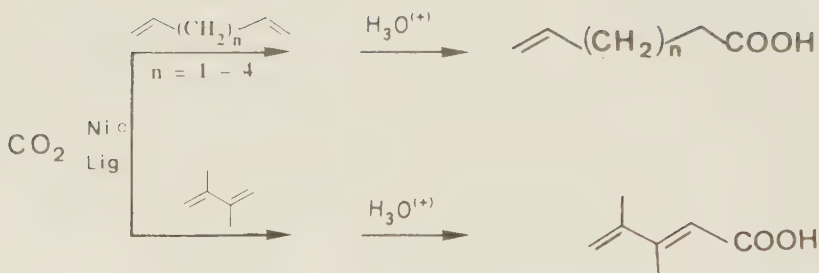
Zahlreiche weitere monosubstituierte Alkene gehen analoge Kupplungen am Lig/Nickel(0)-System (Lig = DBU bzw. DCPM) ein, wobei in Abhängigkeit vom Liganden und dem Rest R auch β -H-Eliminierungen beobachtet werden.

$\text{CH}_2=\text{CH-R} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Lig/Ni}^0} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^{(+)}} \text{Reaktionsprodukte}$			
R	Lig	nach Protonolyse	nach 1) β -H-Eliminierung 2) Protonolyse
	DBU		
	DBU		
	DBU		
	DBU		
	DBU		
	DCPM		
	DCPM		
	DCPM		
	DCPM		

4) Zweizählige Liganden mit Amin- und Phosphanfunktionen vom Typ $R_2N-(CH_2)_n-PR'_2$ (**129**, **131**) bzw. 2-Pyridyl- $(CH_2)_nPR_2$ (**130**) wurden unter analogen Bedingungen untersucht. Besonders deutlich zeigen sich elektronische und/oder sterische Einflüsse bei den Liganden **131a** und **131c**, die Umsetzung von Styrol mit CO_2 an $Lig/Ni(0)$ mit $Lig = 131a$ liefert nur Phenylpropionsäure; hingegen bildet sich unter dem Einfluß von **131c** ($n = 3$) auch Zimtsäure und bei gleichzeitiger Gegenwart von Pyridin sogar die Dicarbonsäure **132'** (s. S. 69).

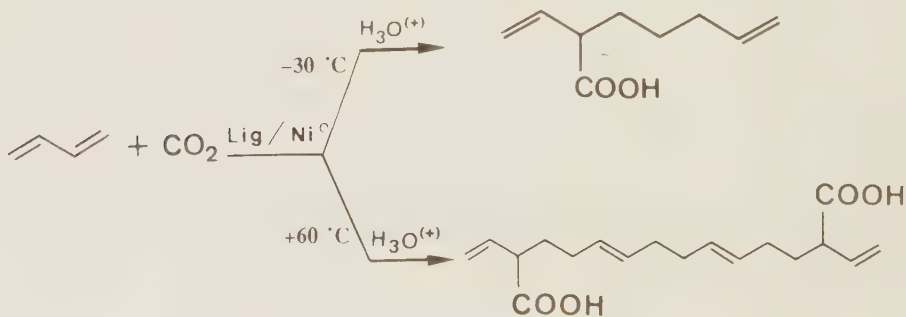


5) Diene – und zwar sowohl konjugierte als auch α, ω Systeme – lassen sich am DCPM/ $Ni(0)$ -System ebenfalls mit CO_2 umsetzen. Es induziert bei 1,7-Octa- ($n = 4$), 1,6-Hepta- ($n = 3$), 1,5-Hexa- ($n = 2$) und 1,4-Pentadienen ($n = 1$) lediglich eine 1/1 Kupplung, während 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter β -H-Eliminierung weiterreagiert (s. S. 74).



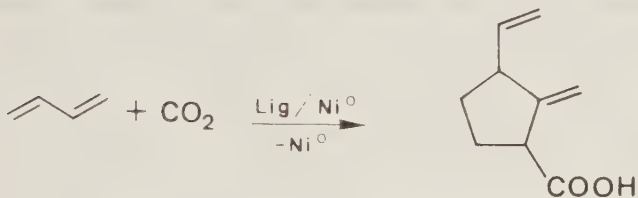
Lig = DCPM

6) In unerwarteter Weise reagiert 1,3-Butadien mit CO_2 am Pyridin/Nickel(0)-System. In Abhängigkeit von der Temperatur werden zwei unterschiedliche Nickelacarboxylate gebildet, die im Zuge der Protonolyse entweder zu C_9 - Mono- oder aber zu C_{18} - Dicarbonsäuren führen. Der diskutierte Reaktionsverlauf ließ sich durch Abfangen von Zwischenstufen absichern, wobei sich zeigte, daß das bei -30°C entstehende Nickelacarboxylat bei 60°C einer Dimerisation unterliegt (s. S. 82 und 85).



Lig = Pyridin

7) Mit Hilfe eines $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/\text{Nickel}(0)$ -Systems ist es erstmals gelungen, aus 1,3-Butadien und CO_2 in einer katalytischen Reaktionsfolge funktionalisierte Cyclopentancarbonsäuren herzustellen. Das Solvens sowie die Katalysatorkonzentration haben auf die Bildung von **172** entscheidenden Einfluß. Der Reaktionsmechanismus wird auf S. 92 diskutiert



Lig = $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

B Experimenteller Teil

1 Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Alle in der vorliegenden Arbeit aufgeführten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden sämtliche Operationen in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel

Pentan, Hexan und Diethylether wurden zunächst über CaCl_2 und Natriumdraht vorgetrocknet und anschließend in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert. Die Destillation von Toluol erfolgte über NaAlEt_4 , die von THF über MgEt_2 . Methanol und Acetonitril wurden nach Literatur⁸⁹⁾ getrocknet und anschließend unter Argon destilliert. Pyridin wurde über CaH_2 getrocknet und über LiAlH_4 destilliert. DMF, TMU und TMA wurden mit CaH_2 einige Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Argon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden entweder über Na/K-Legierung ($[\text{D}_8]$ -THF) oder über Molsieb ($4\text{\AA}$) ($[\text{D}_8]$ -Toluol, CDCl_3) getrocknet und unter Argon abkondensiert.

Gase

CO_2 für Autoklavenversuche wurde durch eine Oxisorb-Trockenpatrone der Firma Mes-ser-Griesheim GmbH geleitet. Das für Autoklavenversuche verwendete Ethen wurde nicht getrocknet. Ethen und 1,3-Butadien wurden durch eine AlEt_2OEt -Lösung in Aliphatin, CO zum Trocknen durch $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ geleitet. Das eingesetzte Propen und 1,2-Propadien wurde direkt der Bombe entnommen. Den Berechnungen von Gasmengen liegt ein Molvolumen von 24 Litern zugrunde.

Organische Verbindungen

4-(Dimethylamino)pyridin, DBU (beide Aldrich), Triisopropylphosphan, Diphenylethylphosphan, Diethylphenylphosphan (alle Strem), Tricyclohexylphosphan (Ventron) und DPPE (Aldrich) waren käuflich und wurden vor der Verwendung destilliert bzw. im HV getrocknet.

Triethylamin, Triethylphosphan, Triphenylphosphan, Triisopropylphosphit und Phosphantrifluorid waren im Institut vorhanden und wurden unter Argon aufbewahrt.

DCPE, DCPD und DCPB wurden analog Literatur⁹⁰⁾ hergestellt.

Bis(dimethylphosphino)methan erhielt ich dankenswerterweise aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. O. Stelzer, Universität Wuppertal.

Weitere Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

2-Bicyclo[2.2.1]hepten, Styrol, 1,3-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien sowie 1,7-Octadien wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. R. Rienäcker überlassen. Die Verbindungen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Aldrich), Acrylnitril sowie 1,4-Pentadien (Aldrich) wurden über Molsieb getrocknet und unter Argon destilliert.

Vinyltrimethylsilan, Vinylmethoxydimethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Tetravinylsilan, MSA, Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Acetylchlorid und Methyljodid waren im Institut vorhanden.

4-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methoxystyrol, 4-Nitrostyrol, 2-Vinylfuran, 2-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol und 5-Vinyl-2-norbornen (alle Aldrich) waren käuflich und wurden vor der Verwendung unter Argon destilliert.

(CDT)Ni und (COD)₂Ni wurden nach Lit.⁹¹⁾ hergestellt, (COD)₂Ni jedoch hiervon abweichend nach einer Laborvorschrift aus Ni(OEt)₂. Die Herstellung von Bis(dicyclohexylphosphino)methan erfolgte nach einer Laborvorschrift aus Cy₂PBr und

$\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{Li}$, Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diisopropylphosphino)methan und Bis(disopropoxyphosphino)methan nach abgewandelten Literaturvorschriften^{92–94}). Die Aminophosphanliganden wurden analog den Literaturvorschriften⁶⁷) hergestellt, (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan nach Literatur⁹⁵). Die verschiedenen Pentensäuremethylester wurden durch Veresterung der entsprechenden Pentensäuren und Auftrennung in der präparativen Gaschromatographie erhalten.

2 Analysenverfahren

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen an einer BÜCHI-Schmelzpunktapparatur SMP-20 ermittelt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Die C-, H-, N-, Ni- und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektroskopie von Feststoffen wurde an KBr-Preßlingen oder von Flüssigkeiten kapillar mit einem NICOLET 7199 FT-IR-Spektrometer vorgenommen.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian MAT CH 5 bzw. MAT CH 7 oder einem FINNIGAN MAT 8230 (CI), jeweils 70

eV, GC/MS-Kopplungen mit einem Gaschromatographen F 22 (Perkin Elmer) in Kombination mit VARIAN MAT CH 7A, durchgeführt.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren dienten ein VARIAN A 60, ein BRUKER WP 80, AM 200 oder WH 400 FT (Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard), der ^{13}C -NMR-Spektren ein BRUKER WM 300 und der ^{31}P -NMR-Spektren ein BRUKER WP 80 FT (externer Standard H_3PO_4).

Chromatographische Methoden

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit den Geräten VARIAN 3700, PERKIN ELMER F 22 und Dani PTV aufgenommen, die mit Flammenionisationsdetektoren ausgestattet waren. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Nr.	Gerät	Säule	Länge/m	Temp./C	Temp.-Progr.	Trägergas	Druck/bar
GC 1	PACKARD	PS 240	43	60 – 280	8 C/min	N_2	0.5
GC 2	VARIAN	PS 240	50	50 – 200	8 C/min	H_2	0.7
GC 3	BP 427	PS 240	44	60 – 280	8 C/min	H_2	0.5
GC 4	CAR.ERBA	PS 240	44	60 – 300	8 C/min	H_2	0.6
GC 5	PACKARD	PS 240	43	60 – 280	8 C/min	N_2	0.5
GC 6	VEGA	PS 240	43	60 – 280	8 C/min	N_2	0.5
GC 7	F 22	PS 240	34	60 – 280	8 C/min	H_2	0.5
GC 8	PACKARD	PS 240	65	60 – 280	8 C/min	H_2	1.0
GC 9	BP 427	PS 240	55	60 – 350	8 C/min	H_2	1.0
GC 10	121	PS 240	43	60 – 300	8 C/min	N_2	0.5
GC 11	PACKARD	PS 240	43	60 – 280	8 C/min	H_2	1.0
GC 12	BP 427	PS 240	46	60 – 300	8 C/min	H_2	0.5
GC 13	BP 427	PS 240	55	60 – 350	8 C/min	N_2	1.0
GC 14	F 22	PS 240	34	60 – 240	8 C/min	N_2	0.5

Tabelle 11 *Bedingungen der GC-Analysen*

Die Ausbeutebestimmung erfolgte anhand der Flächenprozentage unter Berücksichtigung der Responsefaktoren der eingesetzten Lösungsmittel. Als interner Standard wurde Essigsäureisopentylester verwendet.

Besondere Geräte

200 mL V₄A-Stahlautoklav (Hersteller: Feinmechanik des MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) mit Heizrührgestell und Thermofühler, der mit Magnetkernrührung betrieben wird.

Alle angegebenen Ausbeuten sind auf eingesetzte Nickelverbindung bezogen.

3 Nickel(0)-induzierte C–C-Verknüpfungen von Ethen und CO₂

3.1 Typischer Versuch zur Umsetzung von Ethen und CO₂ an Nickel(0) in Gegenwart einzähniger Liganden

1.17 g (4.25 mmol) (COD)₂Ni werden in 80 mL THF bei –78 °C suspendiert, mit 1.18 mL (0.89 mmol) NEt₃ versetzt, in einen Autoklaven überführt und mit jeweils 10 bar Ethen und 10 bar CO₂ 2 d auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionslösung ist schwarz gefärbt mit deutlicher Nickelabscheidung, sie wird vom Lösungsmittel befreit. Das IR-Spektrum des Rückstandes zeigt keine Nickel–Carboxylat–Schwingungsbande.

Zur Überprüfung wird der Rückstand mit 15 mL 6 N methanolischer HCL bei –78 °C verestert, nach 24 h mit NaHCO₃ neutralisiert und die flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Die GC-Analyse (GC 1) liefert keinen Hinweis auf Carbonsäuremethylester.

3.2 Herstellung und Reaktionen von Oxa-2-[[1-(dicyclohexylphosphino)-2-(diphenylphosphino)ethan]nickel]cyclopentan-5-on (38)

3.2.1 Herstellung von 38

(Typische Arbeitsvorschrift)

Zu einer Suspension von 1.26 g (4.58 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in 80 mL THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.89 g (4.58 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$ (36c) gegeben. Die Reaktionsmischung wird in einen auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Autoklaven überführt, mit 10 bar Ethen und 10 bar CO_2 versetzt, und für zwei Tage auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im ÖV und Zugabe von 100 mL Pentan wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Erhalten: 1.54 g (2.84 mmol; 62 % d. Th.) 38

Fp.: $185\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

IR (KBr): 1635 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{NiP}_2\text{O}_2$ (540.7) ber.: C 64.36 H 7.39 Ni 10.85 P 11.46 %

gef.: C 64.02 H 7.78 Ni 10.53 P 11.59 %.

3.2.2 Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

1.37 g (2.53 mmol) 38 werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 mL einer 8 N methanolischen HCl-Lösung versetzt, innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit NaHCO_3 neutralisiert, die flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und gaschromatographisch analysiert (GC 1).

Erhalten: 0.102 g (1.16 mmol; 46 % d. Th.) Propionsäuremethylester (37).

3.2.3 Umsetzung mit CO

1.59 g (2.92 mmol) **38** werden bei Raumtemperatur in 80 mL THF suspendiert und mit CO (1 bar) versetzt. Es werden dabei 180 mL (8.0 mmol) CO aufgenommen. Das Solvens wird abdestilliert, der Rückstand sublimiert (100 °C, HV), und das gelb-weiße Produkt aus Äthanol umkristallisiert.

Erhalten: 0.24 g (2.40 mmol, 70 % d. Th.) Bernsteinsäureanhydrid (**42**)

Fp.: 120 °C

IR (KBr): identisch mit IR-Eichspektrum⁹⁶⁾

3.2.4 Herstellung von 5-Methyl-2-Furanon (**44**)

Zu einer Suspension von 0.44 g (1.54 mmol) **43** in 80 mL THF wird bei –78 °C 0.42 mL (5.40 mmol) CH_3COCl gegeben. Bei Raumtemperatur wird 18 h gerührt, das LM abgezogen, der Rückstand in Et_2O suspendiert und mit 2 N H_2SO_4 hydrolysiert. Aus der organischen Phase wird ein gelbbraunes Öl erhalten, das im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 65 – 75 °C destillativ gereinigt wird. Zur weiteren Identifizierung wird unter den Bedingungen GC 2 eine GC/MS-Kopplung durchgeführt.

Erhalten: 0.04 g (0.43 mmol; 28 % d.Th.) **44** identisch mit Vergleichssubstanz.

3.3 Herstellung der Oxanickelacyclopentanone 48a und 48b

3.3.1 Herstellung von 48a

Ansatz: 1.24 g (4.51 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

1.98 g (4.51 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PCy}_2$ (**46**),

Durchführung analog 3.2.1

Reaktionstemperatur 40 °C

Erhalten: 1.49 g (2.62 mmol; 58% d. Th.) **48a**

IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{NiP}_2\text{O}_2$ (566.7)

ber.: C 63.52 H 9.52 Ni 10.35 P 10.94 %

gef.: C 63.46 H 9.31 Ni 10.36 P 11.24 %.

3.3.1.1 Umsetzung von 48a mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

1.49 g (2.62 mmol) **48a** werden bei – 45 °C mit 10 mL 8 N methanolischer HCl versetzt und 24 h gerührt, wobei auf Raumtemperatur erwärmt wird. Danach wird die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert und die flüchtigen Komponenten am ÖV abdestilliert.

Das Destillat enthält laut GC (GC 1) 0.115 g (1.31 mmol; 50 % d. Th.) Propionsäuremethylester **37**.

3.3.2 Herstellung von 48b

Ansatz: 1.37 g (4.98 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
2.25 g (4.98 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PCy}_2$ (**47**),

Durchführung analog 3.3.1

Erhalten: 1.56 g (2.67 mmol; 52% d. Th.) **48b**

IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{NiP}_2\text{O}_2$ (580.7) ber.: C 64.06 H 9.64 Ni 10.10 P 10.67 %
gef.: C 64.36 H 9.94 Ni 10.18 P 10.81 %.

3.3.2.1 Umsetzung von 48b mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

1.56 g (2.67 mmol) **48b** werden bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ analog 3.3.1.1 verestert. Das Destillat enthält laut GC (GC 1) 0.129 g (1.49 mmol; 55 % d. Th.) Propionsäuremethylester **37**.

3.3.3 Typischer Versuch, um β -H-Eliminierung zu induzieren

1.5 g (2.57 mmol) **48b** werden in einen Autoklaven in 80 mL THF suspendiert und 20 h auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionsmischung wird vom Lösungsmittel befreit, mit 15 mL 8 N methanolischer HCl verestert und wie unter 3.3.1.1 beschrieben aufgearbeitet.

Das Destillat enthält laut GC (GC 1) 0.117 g (1.34 mmol, 52 % d. Th.) **37**.

Weitere Versuche werden bei einer Reaktionsdauer von 0.5 und 1 h, sowie bei 60, 80 und $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Gefunden wird nur Propionsäuremethylester in 51 – 54 % Ausbeute.

3.4 Herstellung und Reaktionen von Oxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexyl-phosphino)-methan]nickel]cyclopentan-5-on (56)

3.4.1 Herstellung von 56

1.12 g (5.07 mmol) (CDT)Ni werden in 80 mL $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem THF gelöst und mit 2.27 g (5.58 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCy}_2$ versetzt. Auf diese Lösung werden in einem Autoklaven 20 bar Ethen und 10 bar CO_2 gepreßt und unter Rühren auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 d erwärmt. Die rot-braune Reaktionsmischung wird mit 30 mL Pentan überschichtet und anschließend filtriert, der Filtrerrückstand wird mehrfach mit Pentan gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 2.29 g (4.26 mmol; 84 % d. Th.) **56**

Fp.: $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{NiP}_2\text{O}_2$ (538.7) ber.: C 62.37 H 9.28 Ni 10.89 P 11.50 %

gef.: C 60.90 H 9.51 Ni 10.52 P 10.81 %

IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

MS (70eV): m/z 407 (DCPM); 44 (CO_2).

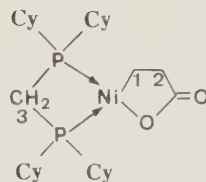
^1H -NMR (d' THF, 243 K, 200 MHz):

δ 0.55 (m, 2H, H-1, $J_{\text{PH}} = 5.9, 8.3\text{ Hz}$);

2.23 ppm (m, 2H, H-3, $J_{\text{PH}} = 7.4, 9.7\text{ Hz}$).

^{31}P -NMR (d' THF, 300 K, 32 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -entk.):

δ 15.8 (d, P_A); -8.9 (d, P_B) ppm; $J_{\text{AB}} = 26.8\text{ Hz}$.



56

3.4.2 Umsetzung von **56** mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

Durchführung analog 3.3.1.1

Die Veresterung von 2.29 g (4.26 mmol) **56** ergibt (GC 3):

0.285 g (3.24 mmol; 76 % d. Th.) **37**.

3.4.3 Herstellung von **37** und **57** – **61**

1.14 g (5.15 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}$ werden in 80 mL $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem THF gelöst und mit 2.10 g (5.15 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCy}_2$ versetzt. Auf diese Lösung werden in einem Autoklaven 20 bar Ethen und 10 bar CO_2 gepreßt und unter Rühren 20 h auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wird die Reaktionstemperatur für 15 h auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, danach von der signalgrünen Reaktionsmischung das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 15 mL 10 N methanolischer HCl analog 3.2.2 verestert und mittels GC/MS-Kopplung und quantitativer Gaschromatographie (GC 4) analysiert.

Erhalten: 0.163 g (1.85 mmol; 36 % d. Th.) **37**,

0.059 g (0.52 mmol; 10 % d. Th.) **57**,

0.147 g (1.29 mmol; 25 % d. Th.) **58**,

0.053 g (0.46 mmol; 9 % d. Th.) **59**,

0.012 g (0.10 mmol; 2 % d. Th.) **60**,

0.030 g (0.26 mmol; 5 % d. Th.) **61**.

3.4.4.1 Umsetzung von **56** mit Ethen

1.79 g (3.32 mmol) **56** werden in 80 mL THF in einem Autoklaven suspendiert, mit 20 bar Ethen versetzt und 12 h auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Aufarbeitung analog 3.4.3.

Erhalten: 0.020 g (0.23 mmol; 7 % d. Th.) **37**,
0.045 g (0.40 mmol; 12 % d. Th.) **57**,
0.038 g (0.33 mmol; 10 % d. Th.) **58**,
0.015 g (0.13 mmol; 4 % d. Th.) **59**.

3.4.4.2 Umsetzung von **56** mit Ethen und CO₂

Analog 3.4.4.1 werden 1.82 g (3.38 mmol) **56** mit 20 bar Ethen und 5 bar CO₂ versetzt.

Erhalten: 0.059 g (0.68 mmol; 20 % d. Th.) **37**,
0.066 g (0.58 mmol; 17 % d. Th.) **57**,
0.116 g (1.01 mmol; 30 % d. Th.) **58**,
0.019 g (0.17 mmol; 5 % d. Th.) **59**,
0.046 g (0.40 mmol; 12 % d. Th.) **61**.

3.4.5.1 Typischer Versuch zur Umsetzung von Ethen und CO₂ an Nickel(0) in Gegenwart von entweder **49a**, **49c**, **49e** oder **49f**

1.00 g (4.53 mmol) (CDT)Ni werden analog 3.4.3 mit 0.63 g (4.56 mmol) (CH₃)₂P–CH₂–P(CH₃)₂ (**49a**), 20 bar Ethen und 10 bar CO₂ versetzt. Die Aufarbeitung liefert keine Hinweise auf Carbonsäuremethylester.

getestete Solventien: THF, Et₂O, Toluol und Pentan,

angewendete Reaktionstemperaturen: –20, 0, 30, 60 und 80 °C.

3.4.5.2 Umsetzung von Ethen und CO₂ an Lig/Ni(0) mit Lig = 49d

0.98 g (4.43 mmol) (CDT)Ni werden in 80 mL –78 °C kaltem THF suspendiert, mit 1.16 g (4.44 mmol) (ⁱPr)₂P–CH₂–P(ⁱPr)₂ (**49d**), 20 bar Ethen und 10 bar CO₂ versetzt und 2 d auf 30 °C erwärmt. Die Aufarbeitung analog 3.4.3 liefert:

0.234 g (2.66 mmol; 60 % d. Th.) **37**.

Ein gleicher Versuch bei einer Reaktionstemperratur von 60 °C ergibt:

0.113 g (1.28 mmol; 29 % d. Th.) **37**,

0.080 g (0.71 mmol; 16 % d. Th.) **57**,

0.091 g (0.80 mmol; 18 % d. Th.) **58**,

0.051 g (0.44 mmol; 10 % d. Th.) **59**,

0.025 g (0.22 mmol; 5 % d. Th.) **60**,

0.031 g (0.27 mmol; 6 % d. Th.) **61**.

4 Typischer Versuch zur Optimierung der n-C₅ – Säurebildung

Auf eine Suspension von 1.3 g (4.73 mmol) (COD)₂Ni und 0.96 g (2.36 mmol) Cy₂P–CH₂–PCy₂ in 80 mL –78 °C kaltem THF wird 20 bar Ethen und 10 bar CO₂ aufgepreßt und 30 h auf 60 °C erwärmt. Die gaschromatographische Aufarbeitung erfolgt analog 3.4.3.

Erhalten: 0.054 g (0.62 mmol; 13 % d. Th.) **37**,

0.086 g (0.76 mmol; 16 % d. Th.) **57**,

0.318 g (2.79 mmol; 59 % d. Th.) **58** und **59**,

0.032 g (0.28 mmol; 6 % d. Th.) **60**,

0.027 g (0.24 mmol; 5 % d. Th.) **61**.

4.1 Variation des Ligand/Nickel(0)–Verhältnisses

Einfluß des Lig/Ni(0)–Verhältnisses auf die n–Pentensäurebildung s. Tabelle 2 auf Seite 41.

4.2.1 Veränderung der Reaktionsparameter: Reaktionsdauer und Temperatur

s. Tabelle 3, Seite 43 und Tabelle 4, Seite 44.

4.2.2 Veränderung des Ethen–Druckes

Ansatz: 1.00 g (3.63 mmol) (COD)₂Ni,

0.82 g (2.00 mmol) DCPM,

100 bar Ethen,

20 bar CO₂

LM THF

Reaktionstemperatur: 60 °C,

Reaktionsdauer: 2 d,

Reaktionslösung dunkelgrün mit weißem Niederschlag; das Lösungsmittel wird abdestiliert und der Rückstand mit 10 mL 8 N methanolischer HCl analog 3.4.3 verestert.

Erhalten: 0.015 g (0.17 mmol; 5 % d. Th.) **37**,

0.049 g (0.43 mmol; 12 % d. Th.) **57**,

0.098 g (0.86 mmol; 24 % d. Th.) **58**

0.037 g (0.32 mmol; 9 % d. Th.) **59**,

0.011 g (0.10 mmol; 3 % d. Th.) **61**.

4.3 Zusatz von Lewis-Säuren und Basen, MSA und KHCO_3 zur Standardreaktion

Als Standardreaktion gilt die unter 4 beschriebene Durchführung.

a) Zusatz von LiCl

Ansatz: 1.11 g (4.04 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
0.84 g (2.05 mmol) DCPM,
0.18 g (4.10 mmol) LiCl ,
20 bar Ethen,
10 bar CO_2 ,
LM Toluol

Erhalten: keine Carbonsäureester.

b) Zusatz von NEt_3

Ansatz: 1.02 g (4.61 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}$,
1.03 g (2.53 mmol) DCPM,
2.00 mL (14.29 mmol) NEt_3 ,
20 bar Ethen,
10 bar CO_2 ,
LM Toluol

Erhalten: 0.075 g (0.85 mmol; 18 % d. Th.) **37**,
0.040 g (0.35 mmol; 8 % d. Th.) **57**,
0.243 g (2.11 mmol; 47 % d. Th.) **58**,
0.079 g (0.70 mmol; 15 % d. Th.) **59**.

c) Zusatz von $n\text{Pr}_3\text{P}$

Ansatz: 1.21 g (4.40 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
0.89 g (2.20 mmol) DCPM,
1.84 g (13.2 mmol) **77**,
20 bar Ethen,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.072 g (0.81 mmol; 19 % d. Th.) **37**,
0.058 g (0.51 mmol; 12 % d. Th.) **58**,
0.020 g (0.18 mmol; 4 % d. Th.) **59**,
0.016 g (0.14 mmol; 3 % d. Th.) **61**.

d) Zusatz von **78**

Ansatz: 1.27 g (4.61 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
0.95 g (2.30 mmol) DCPM,
3.04 g (13.8 mmol) **78**,
20 bar Ethen,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.085 g (0.97 mmol; 21 % d. Th.) **37**,
0.025 g (0.22 mmol; 5 % d. Th.) **58**,
0.014 g (0.13 mmol; 3 % d. Th.) **59**.

e) Zusatz von 4-(Dimethylamino)pyridin

Ansatz: 0.85 g (3.85 mmol) (CDT)Ni,
0.86 g (2.12 mmol) DCPM,
1.46 g (11.94 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin,
20 bar Ethen,
10 bar CO₂,
LM Toluol

Erhalten: 0.078 g (0.89 mmol; 23 % d. Th.) **37**,
0.021 g (0.19 mmol; 5 % d. Th.) **57**,
0.018 g (0.15 mmol; 4 % d. Th.) **58** und **59**.

f) Umsetzung von 56 mit LiCl

1.05 g (1.94 mmol) **56** werden in THF (-30 °C) in einem Autoklaven suspendiert, mit 0.10 g (2.35 mmol) LiCl und 10 bar CO₂ versetzt und 20 h auf 60 °C erwärmt. Von der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL 8 N methanolischer HCL verestert und gaschromatographisch (GC 3) analysiert.

Erhalten: 0.135 g (1.53 mmol; 79 % d. Th.) **37**.

g) Zusatz von MSA

Ansatz: 1.00 g (3.64 mmol) (COD)₂Ni,
0.83 g (2.00 mmol) DCPM,
0.18 g (2.00 mmol) MSA,
20 bar Ethen,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.057 g (0.66 mmol; 18 % d. Th.) **37**,

0.105 g (0.92 mmol; 25 % d. Th.) **57**,

0.100 g (0.88 mmol; 24 % d. Th.) **58**,

0.054 g (0.47 mmol; 13 % d. Th.) **59**.

h) Zusatz von KHCO₃

Ansatz: 1.12 g (4.07 mmol) (COD)₂Ni,

2.10 g (2.57 mmol) DCPM,

2.79 g (20.18 mmol) KHCO₃,

20 bar Ethen,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.132 g (1.51 mmol; 37 % d. Th.) **37**,

0.024 g (0.27 mmol; 5 % d. Th.) **58**,

0.019 g (0.16 mmol; 4 % d. Th.) **59**.

i) Umsetzung von **56** mit MSA

2.33 g (4.32 mmol) **56** werden in THF (–30 °C) in einem Autoklaven suspendiert, mit 0.39 g (4.33 mmol) MSA und 10 bar CO₂ versetzt und 20 h auf 60 °C erwärmt. Von der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL 8 N methanolischer HCL verestert und gaschromatographisch (GC 5) analysiert.

Erhalten: 0.240 g (2.72 mmol; 63 % d. Th.) **37**.

5 Umsetzung von **56** mit Acrylnitril

2.71 g (1.85 mmol) **56** werden in THF suspendiert, mit 1.21 mL (18.51 mmol) CH_3CN versetzt und 30 h auf 60 °C erwärmt. Das LM wird abdestilliert und der Rückstand mit 10 mL 6 *N* methanolischer HCl analog 3.2.2 verestert. Die GC/MS-Kopplung – Vergleich mit Eichspektren – und quantitative GC (GC 6) liefert:

0.074 g (0.52 mmol; 28 % d. Th.) **87**,

0.026 g (0.30 mmol; 16 % d. Th.) **37**.

6 C-C-Kupplungs- und Folgereaktionen mit monosubstituierten Alkenen

6.1 mit Vinylsilanen

6.1.1 mit Vinyltrimethylsilan (**91**)

a) mit Lig = DCPM

Zu einer Suspension von 1.14 g (4.15 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in –78 °C kaltem THF wird 0.85 g (2.07 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCy}_2$, 3.21 mL (20.75 mmol) Vinyltrimethylsilan (**91**) und 10 bar CO_2 gegeben. Für 2 d wird auf 60 °C erwärmt, das LM abdestilliert und der Rückstand analog 3.4.2 mit 15 mL 6 *N* methanolischer HCl (GC 7) verestert.

Erhalten: 0.113 g (1.29 mmol; 31 % d. Th.) **37**.

b) mit Lig = DBU

Ansatz: 0.95 g (3.46 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

1.10 mL (7.26 mmol) DBU,

5.28 mL (34.26 mmol) **91**,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.009 g (0.11 mmol; 3 % d. Th.) **37**.

c) mit Lig = TCP

Ansatz: 1.16 g (4.21 mmol) (COD)₂Ni,

2.37 g (8.42 mmol) TCP,

6.49 mL (42.10 mmol) **91**,

10 bar CO₂

Erhalten: keine Carbonsäureester.

6.1.2 mit Vinylethoxydimethylsilan (**92**)

Ansatz: 1.25 g (4.55 mmol) (COD)₂Ni,

1.02 g (2.50 mmol) DCPM,

7.43 mL (45.05 mmol) **92**,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.096 g (1.09 mmol; 24 % d. Th.) **37**.

6.1.3 mit Vinyltriethoxysilan (**93**)

Ansatz: 0.99 g (3.60 mmol) (COD)₂Ni,

1.15 mL (7.56 mmol) DBU,

5.56 mL (36.00 mmol) **93**,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.010 g (0.11 mmol; 3 % d. Th.) **37**.

6.1.4 mit Tetravinylsilan (**94**)

a) mit Lig = DCPM

Ansatz: 0.90 g (3.27 mmol) (COD)₂Ni,

0.73 g (1.82 mmol) DCPM,

4.91 mL (16.36 mmol) **94**,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.012 g (0.13 mmol; 4 % d. Th.) **37**,

0.026 g (0.23 mmol; 7 % d. Th.) **57**,

0.034 g (0.29 mmol; 9 % d. Th.) **58**,

0.168 g (1.47 mmol; 45 % d. Th.) **59**.

b) mit Lig = DBU

Ansatz: 0.98 g (3.56 mmol) (COD)₂Ni,

1.06 mL (7.13 mmol) DBU,

3.03 mL (17.82 mmol) **94**,

10 bar CO₂

Erhalten: 0.025 g (0.29 mmol; 8 % d. Th.) **37**,

0.012 g (0.11 mmol; 3 % d. Th.) **57**,

0.045 g (0.39 mmol; 11 % d. Th.) **58**,

0.236 g (2.07 mmol; 58 % d. Th.) **59**.

c) mit Lig = TCP

Ansatz: 1.16 g (4.21 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
2.36 mL (8.42 mmol) TCP,
3.50 mL (21.05 mmol) **94**,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.011 g (0.13 mmol; 3 % d. Th.) **37**,
0.024 g (0.21 mmol; 5 % d. Th.) **58**,
0.341 g (2.99 mmol; 71 % d. Th.) **59**.

6.2 mit Styrol

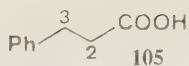
6.2.1 Herstellung von 105 und 107

a) mit Lig = DCPM

Zu 1.31 g (4.76 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in 80 mL THF werden in einem Stahlautoklaven bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst 1.94 g (4.76 mmol) DCPM, dann 5.46 mL (47.6 mmol) Styrol (**102**) gegeben, danach 10 bar CO_2 aufgepreßt und anschließend unter Rühren 2 d auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Von der erkalteten Lösung wird zunächst das LM im ÖV abdestilliert und der Rückstand mit 15 mL 2 N H_2SO_4 hydrolysiert, dann mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird mehrfach mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, die wässrige Phase erneut mit 2 N H_2SO_4 angesäuert und mit Ether die entstandenen Carbonsäuren extrahiert. Der Ether wird nach Trocknem über MgSO_4 abdestilliert.

Erhalten: 0.399 g (2.67 mmol 56 % d. Th.) **105**, 3-Phenylpropionsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150)
0.064 g (0.43 mmol; 9 % d. Th.) **107** 2-Phenylpropionsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150).

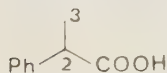
IR–, MS–Spektren ident. mit Vergleichssubstanz, vgl. Lit.–Daten⁹⁷).



^1H -NMR (CDCl_3 , 298 K, 80 MHz): δ 7.4–7.1 (5H, H_{Phenyl});

3.8 (q, 1H, H-2 (**107**)); 2.9 (m, 2H, H-3 (**105**)); 2.63 (m, 2H,

H-2 (**105**)); 1.49 ppm (d, 3H, H-3 (**107**)).



107

b) mit Lig = TCP

Ansatz: 1.32 g (4.80 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

2.70 g (9.60 mmol) TCP,

5.51 mL (48.00 mmol) **102**,

10 bar CO_2

Aufarbeitung analog a).

Erhalten: 0.331 g (2.21 mmol; 46 % d. Th.) **105**,

0.065 g (0.43 mmol; 9 % d. Th.) **107**.

6.2.2 Herstellung von 106

Es wird analog 6.2.1 gearbeitet nur bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C.

Ansatz: 1.28 g (4.65 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

2.08 g (3.10 mmol) DCPM,

4.30 mL (46.50 mmol) **102**,

10 bar CO_2

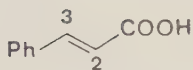
Nach 2 d bei 80 °C wird wiederum das LM abgezogen und der Rückstand sauer – alkalisch – sauer aufgearbeitet.

Erhalten: 0.049 g (0.33 mmol; 7 % d. Th.) **105** und **107**,

0.461 g (3.12 mmol; 67 % d. Th.) **106**, *trans*-Zimtsäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (148).

Fp.: 128 – 29 °C

IR–, MS–Spektren ident. mit Eichspektren, vgl. Lit.–Daten⁹⁸⁾.



106

¹H–NMR (CDCl₃, 298 K, 80 MHz): δ 7.8 (d, 1H, H–3);
7.4–7.1 (5H, H_{Phenyl}); 6.4 ppm (d, 1H, H–2 ³J = ~16 Hz)).

6.3. Herstellung von 115 – 118

6.3.1 Herstellung von 115

(analog 6.2.1)

Ansatz: 1.00 g (3.63 mmol) (COD)₂Ni,

1.62 mL (10.90 mmol) DBU,

2.78 mL (36.30 mmol) p–Methylstyrol (**113**),

10 bar CO₂

Reaktionstemp.: 60 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand, weißer Feststoff, aus Ethanol umkristallisiert,

Erhalten: 0.280 g (1.71 mmol; 47 % d. Th.) **115**

4–p–Tolyl–propionsäure C₁₀H₁₂O₂ (164)

Fp.: 115 °C

IR (KBr): 1710 (ν_{C=O}); 800 cm^{–1} (δ_{C–H}).

MS (70 eV): m/z 164 ([M]⁺, 20 %); 119 ([M–COOH]⁺, 100); 91 ([C₇H₇]⁺, 25).

6.3.2 Herstellung von 116

(analog 6.2.1)

Ansatz: 1.07 g (3.89 mmol) (COD)₂Ni,

1.74 mL (11.67 mmol) DBU,

2.98 mL (38.90 mmol) **113**,

10 bar CO₂

Reaktionstemp.: 80 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand, weißer Feststoff, aus Ethanol umkristallisiert,

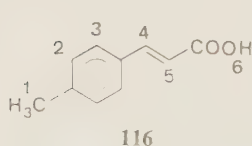
Erhalten: 0.252 g (1.56 mmol; 40 % d. Th.) **116**

4-Methyl-*trans*-Zimtsäure C₁₀H₁₀O₂ (162)

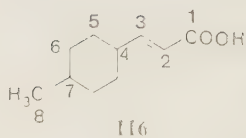
l.p.: 195 °C

IR (KBr): 1700 (ν_{C=O}); 1630, 1610 (ν_{C=C}); 1430, 1300 cm⁻¹ (ν_{C-O}).

MS (70 eV): m/z 162 ([M]⁺, 100 %); 147 ([M-CH₃]⁺, 60); 117 ([M-COOH]⁺, 48); 91 ([C₇H₇]⁺, 40).



¹H-NMR (d⁴Aceton/CDCl₃, 1/3, 300 K, 200 MHz): δ 7.64 (d, 1H, H-4, J_{4/5} = 16 Hz); 7.53 (d, 1H, H-3, J_{2/3} ~ 8 Hz); 7.24 (d, 1H, H-2, J_{2/3} ~ 8 Hz); 6.45 (d, 1H, H-5, J_{4/5} = 16 Hz); 2.35 ppm (s, 3H, H-1).



¹³C-NMR (d⁴Aceton, 300 K, 200 MHz): δ 167.8 (s, 1C, C-1); 145.1 (d, 1C, C-3); 140.9 (s, 1C, C-7); 132.3 (s, 1C, C-4); 130.0 (d, 1C, C-5, C-6); 128.5 (d, 1C, C-5, C-6); 117.7 (d, 1C, C-2); 21.1 ppm (q, 1C, C-8).

6.3.3 Herstellung von **117**

(analog 6.2.1)

Ansatz: 1.00 g (3.63 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
 1.62 mL (10.90 mmol) DBU,
 2.78 mL (36.30 mmol) m-Methylstyrol (**114**),
 10 bar CO_2

Reaktionstemp.: 60 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand: weißer Feststoff, aus H_2O umkristallisiert.

Erhalten: 0.482 g (2.94 mmol; 81 % d. Th.) **117**

3-m-Tolyl-propionsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164)

Fp.: 39 °C

IR (KBr): 1710 ($\nu_{\text{C=O}}$); 870, 780, 690 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$).

MS (70 eV): m/z 164 ($[\text{M}]^+$, 36 %); 119 ($[\text{M} - \text{COOH}]^+$, 100); 91 ($[\text{C}_9\text{H}_9]^+$, 18 %).

6.3.4 Herstellung von **118**

(analog 6.2.1)

Ansatz: 1.15 g (4.18 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
 1.86 mL (12.54 mmol) DBU,
 3.20 mL (41.80 mmol) **114**,
 10 bar CO_2

Reaktionstemp.: 80 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand: weißer Feststoff, aus H_2O umkristallisiert,

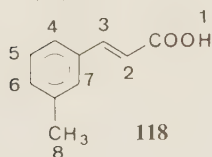
Erhalten: 0.488 g (3.01 mmol; 72 % d. Th.) **118**

3-Methyl-*trans*-Zimtsäure C₁₀H₁₀O₂ (162)

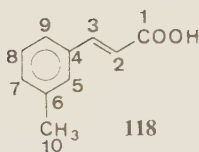
Fp.: 116 °C

IR (KBr): 1690 (ν_{C=O}); 1630 (ν_{C=C}); 1430, 1300 (ν_{C-O}); 870, 780, 690 cm⁻¹ (δ_{C-H}).

MS (70 eV): m/z 162 ([M]⁺, 90 %); 147 ([M-CH₃]⁺, 100); 117 ([M-COOH]⁺, 30); 91 ([C₇H₇]⁺, 40).



¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 11.6 (s, 1H, H-1); 7.77 (d, 1H, H-3, J_{3/2} = 16 Hz); ~7.3 (3 Sign. 1H, H-5, H-6, H-7); 6.44 (d, 1H, H-2, J_{2/3} = 16 Hz); 2.38 ppm (s, 3H, H-7).



¹³C-NMR (d'-Aceton, 300 K, 200 MHz): δ 167.8 (s, 1C, C-1); 145.5 (d, 1C, C-3); 139.2 (s, 1C, C-6); 135.2 (d, 1C, C-4); 131.6 (d, 1C, C-7); 129.4 (d, 1C, C-5, C-8); 129.3 (d, 1C, C-8, C-5); 126.0 (d, 1C, C-9); 118.7 (d, 1C, C-2); 21.0 ppm (q, 1C, C-10).

6.4 Herstellung von 122 und 126 – 128

6.4.1 Herstellung von 122

1.14 g (4.14 mmol) (COD)₂Ni werden mit 1.85 mL (12.43 mmol) DBU, 2.95 mL 5-Vinyl-2-norbornen (**121**) (*exo/endo*-Gemisch 2.5/1) und 10 bar CO₂ im Autoklaven bei -40 °C gemischt, für 2 d auf 60 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im ÖV und Zugabe von 100 mL Pentan wird der ausgefallenen gelbe Feststoff filtriert, mehrfach

mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

IR (KBr): 1630 ($\nu_{\text{C=O}}$); 985 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$).

Der gelbe Feststoff wird 10 mL 2 N H_2SO_4 hydrolysiert und gemäß 6.2.1 aufgearbeitet. Das anfallende gelbe Öl wird bei 92 °C im ÖV destilliert.

Erhalten: 0.406 g (2.44 mmol; 59 % d. Th.) **122**

IR (kapillar): 3080 ($\nu_{\text{H}_2\text{C=}}$); 2960 (ν_{OH}); 1705 ($\nu_{\text{C=O}}$); 990, 910 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH-vinyl}}$).

^{13}C -NMR (d'-Aceton, 300 K, 200 MHz): δ 178.5, 178.1, 177.9 und 177.7 (s, jeweils 1C, C-1); 144.1, 143.7, 141.6 und 140.9 (d, jeweils 1C, C-2); 115.3, 114.7, 112.7 und 112.4 (t, jeweils 1C, C-3); 47.1 (d); 46.9 (d); 46.7 (d); 46.1 (d); 46.0 (d); 45.6 (d); 44.2 (d); 43.8 (d); 42.6 (d); 42.3 (d); 42.2 (d); 41.7 (d); 38.2 (t); 38.1 (t); 37.6 (d); 37.1 (t); 36.8 (d); 36.6 (t); 35.1 (t); 34.4 (t); 34.0 (t); 33.9 (t); 33.8 (t); 27.8 ppm (t).

6.4.2 Herstellung von **126**

1.00 g (3.63 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ werden mit 1.62 mL (10.89 mmol) DBU, 1.95 mL (18.15 mmol) 2-Vinylpyridin (**123**) und 10 bar CO_2 analog 6.4.1 gemischt. Der Rückstand wird mit 15 mL 6 N methanolischer HCl versetzt, innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit NaHCO_3 neutralisiert, die flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und gaschromatographisch analysiert (GC 8), GC/MS-Vergleich.

Erhalten: 0.090 g (0.54 mmol; 15 % d. Th.) **126**

(α -Pyridyl)propionsäuremethylester $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (165).

6.4.3 Herstellung von 127 und 128

a) Herstellung von 127

analog 6.2.1

Ansatz: 1.03 g (3.75 mmol) (COD)₂Ni,
 1.68 mL (11.24 mmol) DBU,
 1.85 mL (18.73 mmol) 2-Vinylfuran (**125**),
 10 bar CO₂

Reaktionstemp.: 30 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand: weiße Kristalle, aus Hexan/Heptan 1/1 umkristallisiert,

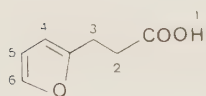
Erhalten: 0.294 g (2.10 mmol; 56 % d. Th.) **127**

3-(2-Furyl)propionsäure C₇H₈O₃ (140)

Fp.: 52 –53 °C

IR (KBr): 1710 (ν_{C=O}); 1605, 1595 cm⁻¹ (ν_{C=C}).

MS (70 eV): m/z 140 ([M]⁺, 25 %); 94 ([M-HCOOH]⁺, 20).



127

¹H-NMR (d'-Aceton/CDCl₃, 1/3, 300 K, 200 MHz): δ 10.85 (s, 1H, H-1); 7.33 (d, 1H, H-6); 6.29 (dd, 1H, H-5); 6.04 (d, 1H, H-4); 2.98 (t, 2H, H-2, H-3); 2.73 ppm (t, 2H, H-2, H-3).

b) Herstellung von 128

analog 6.2.1

Ansatz: 0.93 g (3.38 mmol) (COD)₂Ni,

1.51 mL (10.14 mmol) DBU,

1.67 mL (16.90 mmol) **125**,

10 bar CO₂

Reaktionstemp.: 50 °C, Reaktionsdauer: 2 d,

Hydrolyserückstand: weißer Feststoff, aus H₂O umkristallisiert,

Erhalten: 0.387 g (2.81 mmol; 83 % d. Th.) **128**

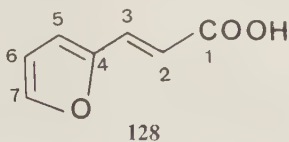
3-(2-Furyl)acrylsäure C₇H₆O₃ (138)

Fp.: 139 °C

IR (KBr): 1710 (ν_{C=O}); 1640, 1630 cm⁻¹ (ν_{C=C}).

MS (70 eV): m/z 138 ([M]⁺, 100 %).

¹³C-NMR (d'-Aceton, 311 K, 200 MHz): δ 167.6 (s, 1C, C-1); 151.7 (s, 1C, C-4); 146.1 (d, 1C, C-7); 132.1 (d, 1C, C-3); 116.6 (d, 1C, C-2); 115.7 (d, 1C, C-5); 113.3 ppm (d, 1C, C-6).



7 Verwendung von Amino-Phosphanliganden

7.1 Einfluß der Chelatringgröße

Die Versuche werden in dem Lösungsmittel THF bei einer Temperatur von 70 °C und einer Reaktionsdauer von 2 d durchgeführt (s. Tabellen 6 – 8).

a) mit $\text{Et}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PCy}_2$ (**129**)

(Typischer Versuch) analog 6.2.1

Ansatz: 0.80 g (2.91 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
0.83 g (1.82 mmol) **129**,
3.41 mL (29.16 mmol) **119**,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.261 g (1.86 mmol; 64% d. Th.) *exo*-Norbornancarbonsäure (**120**).

b) mit $(2\text{-Pyridyl})-\text{CH}_2-\text{PCy}_2$ (**130c**)

(Typischer Versuch) analog 3.4.3

Ansatz: 0.93 g (3.38 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
1.08 g (3.72 mmol) **130c**,
20 bar Ethen,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.265 g (3.01 mmol; 89 % d. Th.) **37**.

c) mit $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{PCy}_2$ (**131c**)

(Typischer Versuch) analog 6.2.1

Ansatz: 1.08 g (3.93 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
1.23 mL (4.32 mmol) **131c**,
4.50 mL (39.30 mmol) **102**,
10 bar CO_2

Erhalten: 0.124 g (0.83 mmol; 21 % d. Th.) **105** und **107**,
0.239 g (1.61 mmol; 41 % d. Th.) **106**.

7.2 Herstellung von 132

1.19 g (4.33 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 1.70 mL (4.76 mmol) $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{NMe}_2$ und 4.9 mL (43.30 mmol) Styrol werden in 60 mL -78°C kaltem THF gemischt, mit 20 mL Pyridin und 10 bar CO_2 versetzt und 2 d auf 60°C erwärmt. Das LM wird im ÖV abdestilliert und der Rückstand analog 6.2.1 aufgearbeitet. Der Hydrolyserückstand ist ein Gemisch an Carbonsäuren und wird mit 10 mL 6 N methanolischer HCl verestert und mittels GC/MS-Kopplung und quantitativer GC analysiert (GC 9).

Erhalten: 0.092 g (0.56 mmol; 13 % d. Th.)

3-Phenylpropionsäuremethylester und 2-Phenylpropionsäuremethylester,

0.217 g (1.34 mmol; 31 % d. Th.)

Zimtsäuremethylester

0.174 g (0.78 mmol; 18 % d. Th.) **132**.

1-Phenyl-Bernsteinsäuredimethylester, ident. mit Vergleichssubstanz.

MS von **132** (70 eV): m/z 222 ($[M]^+$, 35 %); 131 ($[M-C_7H_7]^+$, 95); 91 ($[C_7H_7]^+$, 90); 163 ($[M-COOCH_3]^+$, 25).

^1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K, 200 MHz) Daten von **132**: δ 3.76 (s, 1H, H-1); 3.28 ppm (d, 2H, H-2, H-3).

8 Photochemische Umsetzungen von CO_2 mit Alkenen am $(^iPr)_3P/Ni(0)$ -System

a) mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten

1.09 g (3.96 mmol) $(COD)_2Ni$ werden in $-78\text{ }^\circ C$ kaltem THF mit 1.58 mL (7.92 mmol) $(^iPr)_3P$ und 4.66 mL (39.60 mmol) **119** in einem Pyrex-Glas gemischt, mit CO_2 gesättigt, auf Raumtemperatur erwärmt und 26 h mit einer Quecksilber-Mittelhochdruck-Tauchlampe der Firma Phillips Typ HPK 125 W/L (Wellenlänge 250 – 580 nm) bestrahlt. Nach kurzer Zeit verändert sich die anfangs orangegelb gefärbte Lösung nach braun-schwarz. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand analog 6.2.1 hydrolysiert.

Erhalten: 0.050 g (0.36 mmol; 9 % d. Th.) **120**

exo-Norbornancarbonsäure

IR-, ^1H -NMR-Spektren identisch mit Referenzsubstanz⁹⁹.

b) mit Styrol

Ansatz: 1.00 g (3.63 mmol) $(COD)_2Ni$,
1.45 mL (7.26 mmol) $^iPr_3P$,
3.78 mL (36.30 mmol) **102**,

mit CO₂ gesättigt

Durchführung analog a)

Erhalten: 0.327 g (0.22 mmol; 6 % d. Th.) **105**

0.011 g (0.07 mmol; 2 % d. Th.) **107**.

9 Verknüpfungen von CO₂ mit substituierten Dienen am Lig/Ni(0)–System

9.1 mit 1,3–Pentadien (134)

a) mit Lig = DBU

1.90 g (6.91 mmol) (COD)₂Ni werden bei –78 °C in einem Autoklaven in THF suspendiert mit 4.12 mL (27.64 mmol) DBU, 3.44 mL (34.55 mmol) 1,3–Pentadien und 10 bar CO₂ versetzt und 2 d auf 60 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand mit 10 mL 2 N H₂SO₄ hydrolysiert, dann mit Et₂O extrahiert. Analog 6.2.1 wird sauer – alkalisch – sauer aufgearbeitet und das erhaltene Gemisch an Carbonsäuren mit 10 mL 8 N methanolischer HCl verestert. Die Ester werden mit Hilfe der GC/MS–Kopplung und quantitativen GC (GC 9) bestimmt. Die Analyse liefert neben Sorbinsäuremethylester noch verschiedene Hexensäuremethylester und Dicarbonsäuredimethylester, bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH₃–Gruppen nicht bestimmt wurde.

Erhalten: 0.203 g (1.59 mmol; 23 % d. Th.)

verschiedene Hexensäuremethylester C₅H₉COOCH₃ (128),

0.026 g (0.21 mmol; 3 % d. Th.) Sorbinsäuremethylester (126),

0.077 g (0.42 mmol; 6 % d. Th.)

verschiedene Dicarbonsäuredimethylester C₅H₈(COOCH₃)₂ (186).

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.01 g (3.67 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

0.82 g (2.00 mmol) DCPM,

3.66 mL (36.7 mmol) **134**,

10 bar CO_2

LM: Toluol

Erhalten: 0.132 g (1.03 mmol; 28 % d. Th.)

verschiedene Hexensäuremethylester $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOCH}_3$ (128),

0.009 g (0.07 mmol; 2 % d. Th.) Sorbinsäuremethylester (126),

0.021 g (0.11 mmol; 3 % d. Th.)

verschiedene Dicarbonsäuredimethylester $\text{C}_5\text{H}_8(\text{COOCH}_3)_2$ (186).

c) mit Lig = DBN

Ansatz: 1.51 g (5.49 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

1.38 mL (11.53 mmol) DBN,

5.46 mL (54.9 mmol) **134**,

10 bar CO_2

LM: THF

Erhalten: 0.134 g (1.04 mmol; 19 % d.Th.)

verschiedene Hexensäuremethylester $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOCH}_3$ (128).

getestete Solventien: THF, Toluol und Et_2O

Reaktionstemperatur: 30, 60 und 80 °C

9.2 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**140**)

a) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.02 g (3.70 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
1.66 g (4.07 mmol) DCPM,
2.10 mL (18.5 mmol) **140**,
10 bar CO_2

Die Umsetzung mit **140** verläuft analog 9.1. Nach einer Reaktionszeit von 2 d bei 50 °C wird die Reaktionslösung mit 100 mL Pentan versetzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert mehrfach mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Erhalten: 1.14 g (1.92 mmol; 53 % d. Th.) gelber Feststoff

IR (KBr): 1635 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

MS (70 eV): m/z 548 $([\text{M}-\text{CO}_2]^+, 10\text{ } \%)$.

Der Feststoff wird mit 2 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Et_2O extrahiert, sauer – alkalisch – sauer (gemäß 6.2.1) aufgearbeitet, mit MeOH/HCl verestert und mit Hilfe der GC/MS-Kopplung und quantitativen GC gaschromatographisch analysiert (GC 10).

Erhalten: 0.168 g (1.18 mmol; 32 % d. Th.) **144**,
3,4-Dimethylpent-4-ensäuremethylester (**142**),
0.077 g (0.56 mmol; 15 % d. Th.) **145**,
3,4-Dimethyl-2,4-pentadiensäuremethylester (**140**).

b) mit Lig = DBU

Durchführung analog a), aber Rückstand direkt mit MeOH/HCl verestert und gaschromatographisch analysiert (GC 10).

Ansatz: 1.57 g (7.10 mmol) (CDT)Ni,
3.2 mL (21.3 mmol) DBU,
2.0 mL (31.9 mmol) **140**,
10 bar CO₂

Erhalten: 0.051 g (3.59 mmol; 5 % d. Th.) **144**.

Variation der Temperatur: 40, 50 und 80 °C.

9.3 mit α,ω – Dienen

Allgemeine Vorschrift:

Der Nickelstartkomplex wird zusammen mit dem Liganden und dem Alken im entsprechenden Lösungsmittel im Autoklaven bei –45 °C gemischt, mit CO₂ versetzt und 2 d bei 80 °C erwärmt. Von der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand erst hydrolysiert (analog 6.2.1), anschließend verestert (gemäß 3.3.1.1) und mit Hilfe der GC/MS-Kopplung und quantitativen GC analysiert.

9.3.1 mit 1,7-Octadien (152)

a) mit Lig = DBU

Ansatz: 1.15 g (5.18 mmol) (CDT)Ni,
1.62 mL (10.9 mmol) DBU,

7.12 mL (51.8 mmol) **152**,

10 bar CO₂

LM: THF

Bedg.: GC 11

Erhalten: 0.044 g (0.26 mmol; 5 % d. Th.)

verschiedene C₉-Monocarbonsäuremethylester (C₉H₁₅COOCH₃) mit dem Molekulargewicht [170], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH₃-Gruppe nicht bestimmt wurde.

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.24 g (4.51 mmol) (COD)₂Ni,

2.02 g (4.96 mmol) DCPM,

6.21 mL (49.6 mmol) **152**,

10 bar CO₂

LM: THF

Bedg.: GC 11

Erhalten: 0.092 g (0.54 mmol; 12 % d. Th.)

verschiedene C₉-Monocarbonsäuremethylester (C₉H₁₅COOCH₃) mit dem Molekulargewicht [170], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH₃-Gruppe nicht bestimmt wurde,

0.061 g (0.36 mmol; 8 % d. Th.)

verschiedene C₉-Carbonsäuremethylester mit dem Molekulargewicht [168], keine weitere Auftrennung.

9.3.2 mit 1,6-Heptadien (153)

a) mit Lig = DBU

Ansatz: 1.68 g (6.11 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

0.91 mL (6.11 mmol) DBU,

4.08 mL (30.6 mmol) **153**,

10 bar CO_2

LM: THF

Bedg.: GC 12

Erhalten: 0.172 g (1.10 mmol; 18 % d. Th.)

verschiedene C_8 -Monocarbonsäuremethylester ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COOCH}_3$) mit dem Molekulargewicht [156], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH_3 -Gruppe nicht bestimmt wurde.

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.18 g (4.29 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,

0.96 g (2.36 mmol) DCPM,

5.72 mL (42.9 mmol) **153**,

10 bar CO_2

LM: THF

Bedg.: GC 12

Erhalten: 0.094 g (0.60 mmol; 14 % d. Th.)

verschiedene C_8 -Monocarbonsäuremethylester ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COOCH}_3$) mit dem Molekulargewicht [156], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH_3 -Gruppe nicht bestimmt wurde.

9.3.3 mit 1,5-Hexadien (154)

a) mit Lig = DBU

Ansatz: 1.76 g (6.40 mmol) (COD)₂Ni,
4.77 mL (32.0 mmol) DBU,
3.79 mL (32.0 mmol) **154**,
10 bar CO₂
LM: THF

Bedg.: GC 13

Erhalten: 0.109 g (0.77 mmol; 12 % d. Th.) 6-Heptensäuremethylester,
0.045 g (0.32 mmol; 5 % d. Th.) 5-Heptensäuremethylester,
0.036 g (0.26 mmol; 3 % d. Th.) 4-Heptensäuremethylester,
0.018 g (0.13 mmol; 2 % d. Th.) 2-Heptensäuremethylester.

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.29 g (4.69 mmol) (COD)₂Ni,
1.05 g (2.59 mmol) DCPM,
5.61 mL (46.9 mmol) **154**,
10 bar CO₂
LM: Toluol

Bedg.: GC 13

Erhalten: 0.047 g (0.33 mmol; 7 % d. Th.) 6-Heptensäuremethylester,
0.013 g (0.09 mmol; 2 % d. Th.) 5-Heptensäuremethylester,
0.013 g (0.09 mmol; 2 % d. Th.) 4-Heptensäuremethylester.

9.3.4 mit 1,4-Pentadien (155)

a) mit Lig = DBU

Ansatz: 1.46 g (5.30 mmol) (COD)₂Ni,

3.22 g (21.2 mmol) DBU,

2.19 mL (21.2 mmol) **155**,

10 bar CO₂

LM: Toluol

Bedg.: GC 14

Erhalten: 0.082 g (0.64 mmol; 12 % d. Th.) verschiedene

C₆-Monocarbonsäuremethylester (C₅H₉COOCH₃) mit dem Molekulargewicht [138], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH₃-Gruppe nicht bestimmt wurde,

0.034 g (0.27 mmol; 5 % d. Th.) *cis*-3-Hexensäuremethylester.

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 0.97 g (4.39 mmol) (CDT)Ni,

0.99 g (2.41 mmol) DCPM,

2.27 mL (22.0 mmol) **155**,

10 bar CO₂

LM: THF

Bedg.: GC 14

Erhalten: 0.090 g (0.70 mmol; 16 % d. Th.) verschiedene

C₆-Monocarbonsäuremethylester (C₆H₉COOCH₃) mit dem Molekulargewicht

[138], bei denen die Lage der Doppelbindung und die Stellung der COOCH_3 -Gruppe nicht bestimmt wurde,

0.118 g (0.92 mmol; 21 % d. Th.) *cis*-3-Hexensäuremethylester.

10 Umsetzungen von 1,3-Butadien mit CO_2

10.1 Herstellung von 168

In einen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Stahlautoklaven (200 mL) wird eine Mischung von 4.22 g (15.32 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 2.54 g (32.2 mmol) Pyridin und 13.00 g (240 mmol) 1,3-Butadien in 60 mL THF gefüllt. Danach wird CO_2 (10 bar) aufgepresst, unter Rühren auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und 40 h bei dieser Temperatur gehalten. Es bildet sich eine gelbbraune Suspension, die bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ filtriert wird.

Erhalten: 3.22 g gelber Feststoff

IR (KBr), $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$: 1635 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1610 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 990, 910 cm^{-1} ($\delta_{=\text{CH}}$).

Der Feststoff wird mit 10 mL einer 6 N methanolischen HCl-Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt, auf RT gebracht und 10 h gerührt. Die Lösung wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand in der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt.

GC-Bedg.: Gerät HP 5890

Säule 30 m SE 54 FS (K) 288

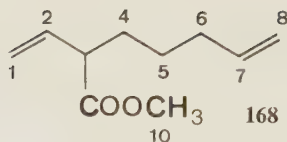
Temp. E=220 D=280 S=50–250 6 p.min

Gas 0.6 bar N_2

Erhalten: 1.518 g (9.04 mmol; 59 % d. Th.) **168**

1,7-Octadien-3-carbonsäuremethylester.

GC-Reinheit: 98.9 %



MS (70 eV): m/z 168.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 200 MHz): δ 5.82...5.65 ppm (m, 2H, H-2, H-7); 5.10...4.90 (m, 4H, H-1, H-8); 3.69 (s, 3H, H-10); 3.02 (q, 1H, H-3); 2.06 (q, 2H, H-6); 1.70...1.37 (m, 4H, H-4, H-5).

Außerdem werden noch 0.308 g (1.84 mmol; 24 % d. Th.) eines Strukturisomeren erhalten. Die Lage der Doppelbindungen wurde nicht bestimmt.

10.2 Herstellung von 162

In einen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Stahlautoklaven (200 mL) wird eine Mischung von 5.42 g (19.71 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 3.27 g (41.39 mmol) Pyridin und 12.80 g (240 mmol) 1,3-Butadien in 60 mL THF gefüllt. Danach wird CO_2 (10 bar) aufgepresst, unter Rühren auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und 12 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend 16 h auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Von der erkalteten Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird nun mit einer 1 N NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Dann wird die alkalische wäßrige Phase mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erneut mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert.

Erhalten: 7.37 g hellgelbe Flüssigkeit

MS (70 eV), Hauptkomponente: m/z 306 ($[\text{M}]^+$, 1 %); 228 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 2); 270 ($[\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, 2); 221 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 10); 203 ($[\text{221}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 10); 136 ($[\text{M}-(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2]^+$, 10).

Der Rückstand wird mit 20 mL einer 6 N methanolischen HCl-Lösung bei -40° versetzt, auf RT gebracht und 10 h gerührt. Die Mischung wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Rückstand: 7.83 g gelbes Öl.

Anschließend wird im HV destilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 1. Fraktion ($40 - 65^{\circ}\text{C}$ /HV): 0.19 g (1.14 mmol; 6 % d. Th.)

2-Methylen-3-vinylcyclopentancarbonsäuremethylester **172** vgl. Abschnitt 10.4.3,

2. Fraktion ($135 - 145^{\circ}\text{C}$ /HV): 7.53 g, GC-Reinheit: 71 %:

5.35 g (15.97 mmol; 81 % d. Th.) **162**

1,6,10,15-Hexadecatetraen-3,14-dicarbonsäuremethylester,

Destillationsrückstand: 0.11 g braun, stark viskos,

der nicht weiter charakterisiert wurde.

Zur weiteren Anreicherung und Charakterisierung von **162** wurde die 2. Fraktion in der präparativen GC aufgetrennt.

GC-Bedg.: Gerät Sichromat I

Säule 50 m SE 54 FS (K) 334

Temp. E=220 D=300 S=60–260 6°C p.min

Gas 0.6 bar H_2

Dabei kommt es zu Umlagerungen und Zersetzung.

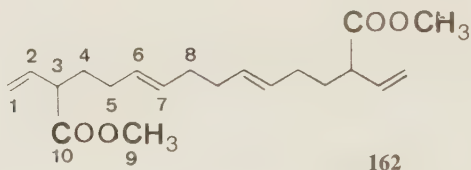
Erhalten: 1.49 g (4.45 mmol; 22 % d. Th.) **162**

GC-Reinheit: 93 %

MS: Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe CI (Reaktionsgas NH_3) $335 = [\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (kapillar): 3080 (ν_{CH}); 1735 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1250 , 1195 , 1160 ($\nu_{\text{C-O}}$); 990 , 920 ($\delta_{=\text{CH}_2}$); 970 cm^{-1} ($\delta_{=\text{CHR}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 200 MHz): δ 5.78 (ddd, 2H, H-2); 5.4 (m, 4H, H-6, H-7); 5.07 (d, 2H, EH-1); 5.06 (d, 2H, ZH-2); 3.60 (s, 6H, H-9); 3.01 (q, 2H, H-3); 2.00 (m, 8H, H-5, H-8); 1.77 (dq, 2H, H-4); 1.54 ppm (dq, 2H, H-4).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 310 K, 300 MHz): δ 174.3 (s, C-10); 135.9 (d, C-2, $J_{\text{C-H}} = 158 \pm 2$ Hz); 130.8, 129.2 (d, C-6, C-7, $J_{\text{C-H}} = 150 \pm 2$ Hz); 117.1 (t, C-1, $J_{\text{C-H}} = 156 \pm 1$ Hz); 51.6 (q, C-9, $J_{\text{C-H}} = 147 \pm 1$ Hz); 49.3 (d, C-3, $J_{\text{C-H}} = 131 \pm 2$ Hz); 32.5, 31.8, 29.8 ppm (t, C-4, C-5, C-8, $J_{\text{C-H}} = 127 \pm 1, 131 \pm 1, 126 \pm 1$ Hz).

10.3 Versuch zur Bestätigung des Bildungsmechanismus von 162

Ein Wiederholungsversuch wird gemäß 10.1 durchgeführt:

Ansatz: 1.69 g (6.13 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
 1.02 g (12.88 mmol) Pyridin,
 5.20 g (96.10 mmol) 1,3-Butadien,
 10 bar CO_2
 in 80 mL THF

Die gelbbraune Suspension wird geteilt. Der eine Teil wird bei -30°C vom Lösungsmittel befreit und entsprechend 10.1 verestert. Die GC-Analyse liefert:

0.165 g (0.98 mmol; 16 % d. Th. bez. auf Gesamtansatz) **168**.

Der andere Teil wird in einem Autoklaven für 20 h auf 60 °C erwärmt, vom Lösungsmittel befreit und mit MeOH/HCl verestert. Die GC-Analyse ergibt:

0.144 g (0.43 mmol; 7 % d. Th. bez. auf Gesamtansatz) **162**.

10.4 Herstellung von **171** und **172**

10.4.1 Variation des Lig/Ni(0)-Systems

a) mit Lig = TPP

In einem Autoklaven werden 1.17 g (4.25 mmol) (COD)₂Ni, 1.11 g (4.25 mmol) TPP, 4.60 g (85.0 mmol) 1,3-Butadien in kaltem THF vermischt und mit 20 bar CO₂ versetzt. Die Mischung wird 24 h auf 60 °C erwärmt. Danach wird von der orangegelben Reaktionslösung das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2 N H₂SO₄ hydrolysiert und mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wird mit einer 1 N NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Dann wird die wässrige Phase mit verdünnter H₂SO₄ angesäuert, erneut mit Et₂O extrahiert und danach die etherische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers verbleiben 0.42 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. Der Gehalt an **171** wurde mit Hilfe der ¹H-NMR bestimmt.

Erhalten: 0.381 g (2.48 mmol; 59 % d. Th.) **171**,

2-Methyl-3-vinyl-cyclopentancarbonsäure (154);

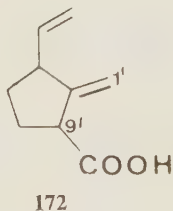
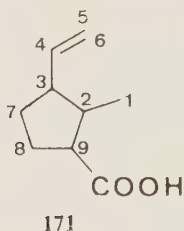
0.034 g (0.22 mmol; 5.2 % d. Th.) **172**,

2-Methylen-3-vinyl-cyclopentancarbonsäure (152).

IR (KBr): 1705 (ν_{C=O}); 1640 (ν_{C=C}); 1380 (δ_{CH₃}); 990, 910 cm⁻¹ (δ_{CH-vinyl}).

MS(70 eV): Hauptkomponente (Verbindung **171**): m/z 154 ($[M]^+$, 1 %); 126 ($[M-C_2H_4]^+$, 25); 111 ($[126-CH_3]^+$, 15); 109 ($[M-COOH]^+$, 80); 81 ($[109-C_2H_4]^+$, 100);

Nebenkomponeute (Verbindung **172**): m/z 152 ($[M]^+$).



^1H -NMR vom Gemisch **171/172**; die Signale von **172** sind mit ' gekennzeichnet
 ($[D_8]$ -THF, 298 K, 200 MHz): δ 5.85 (ddd, 1H, H-4); 5.25 (breites s, 1H, H-1'); 4.97 (d, 1H, H-6); 4.95 (s, 1H, H-5); 3.35 (m, 1H, H-9'); 2.90 (m, 1H, H-9); 2.62 (m, 1H, H-3); 2.35 (se, 1H, H-2); 1.70 (m, 4H, H-7, H-8); 0.75 ppm (d, 3H, H-1);

Die Produktverteilung **171/172** von 95/5 wurde durch Vergleich der Integration der Signale für Protonen 1 und 1' bzw. 9 und 9' ermittelt.

b) mit Lig = DCPM

Ansatz: 1.05 g (3.82 mmol) $(COD)_2Ni$,
 1.56 g (3.82 mmol) DCPM,
 4.89 g (38.2 mmol) 1,3-Butadien,
 10 bar CO_2
 LM THF

Erhalten: 0.212 g (1.38 mmol; 36 % d. Th.) **171**,
 0.122 g (0.80 mmol; 21 % d. Th.) **172**.

c) mit Lig = DPPM

Ansatz: 1.28 g (4.66 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
1.79 g (4.66 mmol) DPPM,
5.97 g (46.6 mmol) 1,3-Butadien,
10 bar CO_2
LM THF

Erhalten: 0.158 g (1.11 mmol; 22 % d. Th.) **171**,
0.305 g (2.00 mmol; 43 % d. Th.) **172**.

d) mit Lig = $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

Ansatz: 1.09 g (3.96 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$,
2.52 g (11.88 mmol) $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$,
2.14 g (39.64 mmol) 1,3-Butadien,
10 bar CO_2
LM THF

Erhalten: 0.037 g (0.238 mmol; 6 % d. Th.) **171**,
1.306 g (8.59 mmol; 217 % d. Th.) **172**.

10.4.2 Variation des Solvens

Siehe Tabelle 10 auf Seite 91.

10.4.3 Katalytische Herstellung von **172**

In einen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Autoklaven wird eine kalte Mischung von 0.055g (0.20 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 0.14 g (0.66 mmol) $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ und 9.00 g (166 mmol) 1,3-Butadien in 70 mL Dimethylformamid eingefüllt. Danach wird 20 bar CO_2 aufgepreßt, unter Rühren innerhalb von ca. 3 h auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur noch etwa 20 h gehalten. Von der erkalteten Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Et_2O mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird mit einer 1 N NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Dann wird die wässrige Phase mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erneut mit Et_2O extrahiert und danach die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers verbleibt eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.879 g (5.86 mmol; 29.3 Katalysezyklen pro Ni-Atom) **172**.

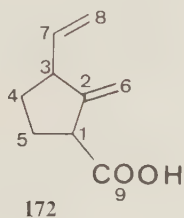
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152) ber.: C 71.05 H 7.90 %
gef.: C 70.97 H 7.90 %.

IR (KBr): 1705 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1650 ($\nu_{\text{C=C}}$); 990, 910 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH-vinyl}}$).

MS(70 eV): m/z 152 ($[\text{M}]^+$, 8 %); 107 ($[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 100).

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ -THF, 298 K, 200 MHz): δ 5.67 (ddd, 1H, H-7); 5.24 (s, 1H, EH-6); 5.03 (d, 1H, EH-8); 5.00 (d, 1H, ZH-8); 4.91 (s, 1H, ZH-6); 3.35 (m, 1H, H-1); 3.01 (m, 1H, H-3); 2.1 – 1.7 ppm (m, 4H, H-4, H-5).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ -THF, 300 K, 300 MHz): δ 174.9 (s, C-9); 153.8 (s, C-2); 141.6 (d, C-7, $J_{\text{CH}} = 153 \pm 2$ Hz); 115.1 (t, C-8, $J_{\text{CH}} = 156 \pm 1$ Hz); 109.4 (t, C-6, $J_{\text{CH}} = 158 \pm 1$ Hz); 50.8, 49.2 (d, C-1, -3); 33.2 (t, C-4, $J_{\text{CH}} = 132 \pm 1$); 28.9 ppm (t, C-5, $J_{\text{CH}} = 133 \pm 1$ Hz).



C Literaturverzeichnis

- 1) H. Flohn,
Nachr. Chem. Tech. Lab., **1984**, 32, 305;
Atomwirtschaft, **1988**, 3, 137.
- 2) K. Heinloth,
Phys. unserer Zeit, **1987**, 18, 47.
- 3) a) M. Aresta und G. Forti (Hrsg.),
"Carbon Dioxide as a Source of Carbon – Biochemical and Chemical Uses",
NATO ASI Series C. Vol. 206, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht **1978**;
b) P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel,
Chem. Rev., **1988**, 88, 747;
c) A. Behr,
Angew. Chem., **1988**, 100, 681;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1988**, 27, 661.
- 4) W. Keim, A. Behr und G. Schmitt,
"Grundlagen der industriellen Chemie",
Salle – Sauerländer, Frankfurt/Main – Aarau **1985**.
- 5) "Alkylencarbonate",
Firmenschrift, Chemische Werke Hüls AG,
Juni **1980** u. dort zit. Lit.
- 6) Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie,
4. Aufl. Bd. 13, S. 163 – 168; Bd. 20 S. 299 – 303,
VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim **1976**.
- 7) W. Keim,
Chem. Ing. Tech. **1985**, 57, 893.
- 8) K. Asada in: S. Inoue und N. Yamazaki (Hrsg.),
"Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide",
Kodansha Ltd., Tokio **1982**, S. 185 – 251.
- 9) V. Grignard,
Ann. Chim., Ser. 7, **1901**, 24, 433.
- 10) a) M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov,
Pure & Appl. Chem., **1973**, 33, 567.

- b) A. Behr in: W. Keim (Hrsg.),
"Catalysis in C1 Chemistry",
D. Reidel Publ. Co., Dordrecht **1983**, S. 169.
- 11) a) M. E. Vol'pin,
Pure & Appl. Chem., **1972**, 30, 607;
b) R. Eisenberg und D. E. Hendriksen,
in: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Hrsg.),
"Advances in Catalysis",
Academic Press, New York, **1979**, Bd. 28, S.79.
- 12) a) M. J. S. Dewar,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1951**, C. 71;
b) J. Chatt und L. A. Duncanson,
J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
- 13) a) M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov und T. S. Lobeeva,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **1969**, 2084;
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **1969**, 1945;
b) M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov,
in: E. I. Becker, M. Tsutsui (Hrsg.),
"Organometallic Reactions",
Ed. Wiley, New York, **1975**, Bd. 5, S. 313.
- 14) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano,
E. Forni und M. Manassero,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1975**, 638;
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1977**, 708.
- 15) J. C. Calabrese, T. Herskovitz und J. B. Kinney,
J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 5914.
- 16) G. Facchinetti, C. Brian, C. Floriani,
A. Chiesi-Villa und C. Guastinti,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 1921.
- 17) R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla,
J. M. Marin, A. Monge und M. L. Poveda,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1984**, 1326.
- 18) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto,
Bull. Chem. Soc. Japan, **1980**, 53, 3329.

- 19) Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto,
Bull. Chem. Soc. Japan, **1978**, *51*, 2375;
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1976**, 605.
- 20) a) M. Aresta, E. Quaranta und A. Ciccarese,
C-1 Mol. Chem., **1985**, *1*, 283;
b) A. Döhring und P. W. Jolly,
Tetrahedron Lett., **1980**, *21*, 3021.
- 21) P. W. Jolly in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. Abel (Hrsg.),
"Comprehensive Organometallic Chemistry",
Pergamon Press, Oxford, New York **1982**, Bd 8, S. 671.
- 22) G. Burkhart und H. Hoberg,
Angew. Chem., **1982**, *94*, 75;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1982**, *21*, 76;
Angew. Chem. Suppl., **1982**, 147.
- 23) H. Hoberg, G. Burkhart und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **1982**, 228, C21.
- 24) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **1982**, 238, 383.
- 25) H. Hoberg und B. Oster,
J. Organomet. Chem., **1984**, 266, 321.
- 26) a) H. Hoberg, D. Schaefer und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., **1984**, 266, 313;
b) D. Walther und E. Dinjus,
Z. Chem., **1982**, *22*, 228.
- 27) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **1983**, 251, C51.
- 28) D. Schaefer,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1984**.
- 29) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **1983**, 255, C15.
- 30) R. Stewart, "The Proton: Applications to Organic Chemistry",
in: H. H. Wassermann (Hrsg.), "Organic Chemistry",
Academic Press, **1985**, Vol. 46, S. 98, 102.

- 31) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen,
Angew. Chem., **1978**, *90*, 602,
siehe Lit. 19 und dort zit. Lit;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1978**, *17*, 569.
- 32) F. Basolo und G. Pearson,
"Mechanismen in der anorganischen Chemie"
Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
John Wiley & Sons GmbH, Frankfurt am Main **1973**, S. 286.
- 33) C. A. Tolmann,
J. Am. Chem. Soc., **1970**, *92*, 2953.
- 34) a) C. A. Tolman,
Chem. Rev., **1977**, *77*, 313;
b) T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel,
J. Organomet. Chem., **1984**, *272*, 29.
- 35) W. Strohmeier und F. J. Müller,
Chem. Ber., **1967**, *100*, 2812.
- 36) W. D. Horrocks und R. C. Taylor,
Inorg. Chem., **1963**, *2*, 723.
- 37) a) W. Brenner, P. Heimbach, M. Kröner, H. J. Hey, E. W. Müller und G. Wilke,
Liebigs Ann. Chem., **1969**, *727*, 161;
b) P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn,
Top. Curr. Chem., **1980**, *92*, 45.
- 38) R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo,
E. Guiterrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda und C. Ruiz,
J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 5529.
- 39) H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit,
Angew. Chem., **1985**, *97*, 321;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1985**, *24*, 325.
- 40) a) J. P. Collman und L. S. Hegedus,
"Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry",
University Science Books, Mill Valley, CA, **1980**, S. 519;
b) R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu und P. Burk,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, *100*, 2418.

- 41) a) P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard,
C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **1978**, *90*, 144;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1978**, *17*, 124;
b) S. Stobbe,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1979**.
- 42) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **1987**, *99*, 799;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1987**, *26*, 771.
- 43) a) M. Cowie und S. K. Dwight,
Inorg. Chem., **1979**, *18*, 1209;
b) S. J. Cooper, M. P. Brown und R. J. Puddephatt,
Inorg. Chem., **1981**, *20*, 1374.
- 44) a) M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi und K. R. Seddon,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1977**, 951;
b) B. Chaudret, B. Delavaux und R. Poilblanc,
Chem. Rev., **1988**, *86*, 191.
- 45) a) E. E. Isaacs und W. A. Graham,
Inorg. Chem., **1975**, *14*, 2560;
b) M. M. Olmstead, C. L. Lee und A. L. Balch,
Inorg. Chem., **1982**, *21*, 2712.
- 46) a) B. P. Sullivan und T. J. Meyer,
Inorg. Chem., **1980**, *19*, 752;
b) G. B. Jacobsen, B. L. Shaw und M. Thornton-Pett,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1987**, 1509.
- 47) R. J. Puddephatt,
Comments Inorg. Chem., **1982**, *2*, 69.
- 48) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel",
in: P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West (Hrsg.),
"Organometallic Chemistry", Academic Press **1974**, Vol. 2, S. 147.
- 49) a) R. H. Grubbs und A. Miyashita,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, *100*, 7416;
J. Organomet. Chem., **1978**, *161*, 371;

- b) G. P. Chiusoli,
J. Mol. Cat.; **1987**, *41*, 75.
- 50) H. Hoberg in: M. Aresta und G. Forti (Hrsg.),
"Carbon Dioxide as a Source of Carbon – Biochemical and Chemical Uses",
NATO ASI Series C. Vol. 206, S. 288, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht **1978**.
- 51) H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit,
J. Organomet. Chem., **1986**, *307*, C41.
- 52) K. P. Pörschke und R. Mynott,
Z. Naturforsch., **1987**, *42b*, 421.
- 53) a) P. Braunstein, D. Matt, J. Fischer, L. Ricard und A. Mitschler,
Nouv. J. Chim., **1980**, *4*, 493;
b) P. Braunstein, D. Matt, J. Fischer und Y. Dusauroy,
J. Am. Chem. Soc., **1981**, *103*, 5115.
- 54) A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Chem. Ber., **1986**, *119*, 991.
- 55) a) D. J. Darensbourg und A. Rokicki,
J. Am. Chem. Soc., **1982**, *104*, 349;
b) D. J. Darensbourg und C. Ovalles,
Chemtech., **1985**, 640;
J. Am. Chem. Soc., **1987**, *109*, 3330.
- 56) a) E. Haruki in: S. Inoue und N. Yamazaki (Hrsg.),
"Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide",
Kodansha Ltd., Tokio **1982**, S. 14 – 34.
b) E. Hakuri, M. Arakawa, N. Matsunuma, Y. Otsuji und E. Imoto,
Chem. Lett., **1974**, 427.
- 57) K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto,
Chem. Lett., **1983**, 115.
- 58) E. W. Colvin,
"Silicon in Organic Synthesis",
Butterworth and Co, London **1981**, S. 63.
- 59) H. Bock und H. Seidel,
Angew. Chem., **1967**, *79*, 1106;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1967**, *6*, 1085.

- 60) F. G. Yusupova, V. D. Sheludyakov, E. A. Vaganova,
E. Galkin und V. P. Yur'ev,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **1977**, 26, 1452;
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **1977**, 26, 1338.
- 61) T. Himmeler,
Dissertation, Universität Essen–GHS **1984**.
- 62) J. W. Fitch und H. E. Herbold,
Inorg. Chem., **1970**, 9, 1926.
- 63) T. A. Manuel und F. G. A. Stone,
Chem. Ind. (London), **1960**, 231.
- 64) L. S. Isaeva, T. A. Peganova, P. V. Petrovskii,
F. F. Kayumov, F. G. Yusupova und V. P. Yur'ev,
J. Organomet. Chem., **1983**, 248, 375.
- 65) H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit,
J. Organomet. Chem., **1986**, 307, C38.
- 66) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **1982**, 236, C28.
- 67) a) W. J. Knebel und R. J. Angelici,
Inorg. Chim. Acta, **1973**, 23, 713;
b) W. V. Dahlhoff, T. R. Dick und S. M. Nelson,
J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor., **1969**, 2919.
- 68) H. Hoberg und B. Apotecher,
J. Organomet. Chem., **1984**, 270, C15.
- 69) J. Y. Becker, B. Vainas, R. Eger und L. Kaufman,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 1471.
- 70) J.-F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. Francois und J. Perichon,
J. Organomet. Chem. **1984**, 264, 273.
- 71) a) J. Hawecker, J.-M. Lehn und R. Zeissel,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 536;
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 56;
b) H. Ishida, K. Tanaka und T. Tanaka,
Chem. Lett., **1987**, 1035.

- 72) R. F. Johnston und J. C. Cooper,
Organometallics, **1987**, 2448.
- 73) D. Walther, E. Dinjus und H. Görls,
J. Organomet. Chem., **1985**, 286, 103.
- 74) H. Hoberg und E. Hernandez,
J. Organomet. Chem., **1987**, 328, 403.
- 75) A. Behr und U. Kanne,
J. Organomet. Chem., **1986**, 317, C41.
- 76) J. F. Kohnle, L. H. Slaugh und K. L. Nakamaga,
J. Am. Chem. Soc., **1969**, 91, 5904.
- 77) A. Musco, A. Silvani,
J. Organomet. Chem., **1975**, 88, C41.
- 78) U. M. Dzhermiev, R. V. Kunakova und V. V. Sidorova,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **1985**, 34, 2273;
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **1985**, 34, 2102.
- 79) a) A. Behr und K.-D. Juszak,
J. Organomet. Chem., **1983**, 255, 236;
b) A. Behr, K.-D. Juszak und W. Keim,
Synthesis, **1983**, 574.
- 80) P. Braunstein, D. Matt und D. Noel,
J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 3207.
- 81) A. Behr und R. He,
J. Organomet. Chem., **1984**, 276, C99.
- 82) F. Sato, S. Iijima und M. Sato,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 180.
- 83) a) H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger und E. Raabe,
Angew. Chem., **1986**, 98, 819;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1986**, 25, 810;
b) H. Hoberg und K. Jenni,
J. Organomet. Chem., **1987**, 322, 193.
- 84) S. Inoue und Y. Yokoo,
J. Organomet. Chem., **1972**, 39, 11.

- 85) a) G. Wilke,
Angew. Chem., **1957**, 69, 397;
Angew. Chem., **1963**, 75, 10;
b) G. Wilke in: M. Tsutsui (Hrsg.),
"Fundamentel Research in Homogenous Catalysis",
Plenum Press, New York - London **1979**, Vol. 3, S. 1;
c) siehe auch Lit. 48 S. 133 - 160.
- 86) a) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel",
in: P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West (Hrsg.),
"Organometallic Chemistry", Academic Press **1974**, Vol. 1, S. 337.
b) G. Wilke, M. Kröner und B. Bogdanovic,
Angew. Chem., **1961**, 73, 755.
- 87) a) U. Birkenstock,
Dissertation, RWTH Aachen **1966**;
b) E. J. Corey, L. S. Hegedus und M. F. Semmelhack,
J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 2417.
- 88) a) B. Bössemeier,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1973**;
b) B. Bössemeier, P. W. Jolly und G. Wilke,
J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 4726.
- 89) Autorenkollektiv,
"Organikum",
VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin **1977**,
15. Auflage, S. 785.
- 90) K. Issleib und G. Döll,
Chem. Ber., **1963**, 96, 1544.
- 91) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke,
Liebigs Ann. Chem., **1966**, 150, 1.
- 92) a) H. Lehmkuhl und R. Schäfer,
Tetrahedron Lett., **1966**, 21, 2315;
b) M. R. Ort und E. H. Mottus,
J. Organomet. Chem., **1973**, 50, 47.

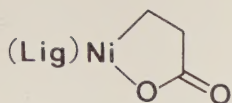
- 93) a) O. Stelzer, S. Hietkamp und H. Sommer
Privatmitteilung;
Chem. Ber., **1984**, *117*, 3400;
b) H. H. Z. Karsch,
Z. Naturforsch., **1983**, *38b*, 1027.
- 94) Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko,
J. Gen. Chem. USSR, **1977**, *47*, 707.
- 95) K. Issleib und R. Rieschel,
Chem. Ber., **1965**, *98*, 2086.
- 96) Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 449.
- 97) "The Aldrich Library of NMR Spectra"
Edition II, Vol. 2, **1983**,
C. J. Pouchert (Hrsg.), Spektren 135B und 135D.
- 98) "The Aldrich Library of NMR Spectra"
Edition II, Vol. 2, **1983**,
C. J. Pouchert (Hrsg.), Spektrum 171A.
- 99) Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 3649;
vgl. Lit. 66.

Lebenslauf

Name: Sabine Groß
Geburtsdatum u. -ort: 11.03.1958 in Bad Godesberg, jetzt Bonn 2
Familienstand: ledig
Eltern: Leo Groß und Erna Groß, geb. Wengel

Ausbildung:

1964 – 1968	St. Andreas-Volksschule in Bad Godesberg
1968 – 1977	Amos-Comenius-Gymnasium in Bad Godesberg
1977	Reifeprüfung
Okt. 1977	Beginn des Chemiestudiums an der Rhein. Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Juni 1981	Vordiplom
Juni – Sept. 1981	IAESTE-Praktikum bei MoDo Konsumentprodukter AB, Pauliström/Schweden
Okt. 1984	mündliches Haupt-Diplom
Nov. 1984	Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr
Aug. 1985	Diplomerteilung
Sept. 1985	Beginn der Dissertation
Feb. 1986	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum



38 Lig = $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$

43 Lig = BIPY

48a Lig = $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PCy}_2$

48b Lig = $\text{Cy}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PCy}_2$

56 Lig = $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCy}_2$

69 Lig = DBU

129 $\text{Et}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PCy}_2$

130 $(2\text{-Pyridyl})-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}_2$

130a $n=1$, $\text{R}=\text{Ph}$

130b $n=2$, $\text{R}=\text{Ph}$

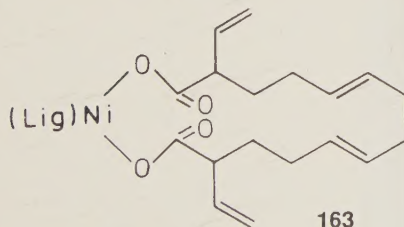
130c $n=1$, $\text{R}=\text{Cy}$

131 $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PCy}_2$

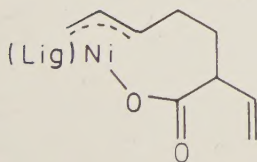
131a $n=1$, $\text{R}=\text{Me}$

131b $n=2$, $\text{R}=\text{Me}$

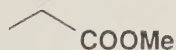
131c $n=3$, $\text{R}=\text{Me}$



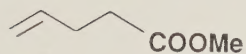
163



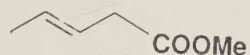
164



37



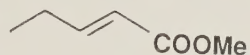
57



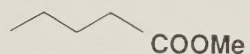
58



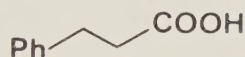
59



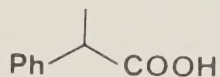
60



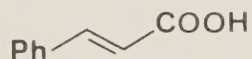
61



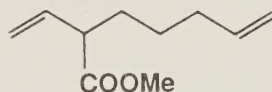
105



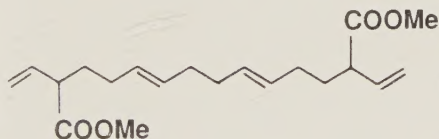
107



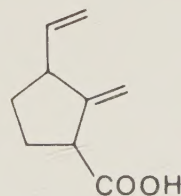
106



168



162



172

